



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TÍTULO DE LA TESIS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
Licenciatura en Física

PRESENTA:

Jonathan Alexis Urrutia Anguiano

TUTOR:

Dr. Alejandro Reyes Coronado

México, Cd. de México, YYYY



Índice general

Introducción	1
1. Teoría	7
1.1. Nociones básicas	7
1.1.1. Fórmulas de Fresnel	9
1.2. Solución de Mie	15
1.2.1. Solución a la ecuación de onda con simetría esférica	17
1.3. Respuesta electromagnética de materiales plasmónicos	27
1.3.1. Corrección por tamaño para partículas esféricas	29
1.3.2. Plasmones	32
1.4. Modelo de esparcimiento coherente	39
1.4.1. Monocapa suspendida en el espacio libre	39
1.4.2. Monocapa sobre un sustrato	44
2. Resultados numéricos	49
2.1. Resultados con el modelo de Drude-Sommerfeld	49
2.1.1. Reflectancia de una monocapa suspendida en aire	50
2.1.2. Reflectancia y transmitancia de una monocapa en configuración de reflexión total atenuada	52
2.2. Resultados con materiales reales: Au y Ag	58

ÍNDICE GENERAL

Índice alfabético

67

Introducción

Presentación

 Lorem ipsum dolor sit amet, consectetuer adipiscing elit. Etiam lobortis facilisis sem. Nullam nec mi et neque pharetra sollicitudin. Praesent imperdiet mi nec ante. Donec ullamcorper, felis non sodales commodo, lectus velit ultrices augue, a dignissim nibh lectus placerat pede. Vivamus nunc nunc, molestie ut, ultricies vel, semper in, velit. Ut porttitor. Praesent in sapien. Lorem ipsum dolor sit amet, consectetuer adipiscing elit. Duis fringilla tristique neque. Sed interdum libero ut metus. Pellentesque placerat. Nam rutrum augue a leo. Morbi sed elit sit amet ante lobortis sollicitudin. Praesent blandit blandit mauris. Praesent lectus tellus, aliquet aliquam, luctus a, egestas a, turpis. Mauris lacinia lorem sit amet ipsum. Nunc quis urna dictum turpis accumsan semper.

Objetivo

Este trabajo tiene por objetivo ... Lorem ipsum dolor sit amet, consectetuer adipiscing elit. Etiam lobortis facilisis sem. Nullam nec mi et neque pharetra sollicitudin. Praesent imperdiet mi nec ante. Donec ullamcorper, felis non sodales commodo, lectus velit ultrices augue, a dignissim nibh lectus placerat pede. Vivamus nunc nunc, molestie ut, ultricies vel, semper in, velit. Ut porttitor. Praesent in sapien. Lorem ipsum dolor sit amet, consectetuer adipiscing elit. Duis fringilla tristique neque. Sed interdum libero ut metus. Pellentesque placerat. Nam rutrum augue a leo. Morbi sed elit sit amet ante lobortis sollicitudin. Praesent blandit blandit mauris. Praesent lectus tellus, aliquet aliquam, luctus a, egestas a, turpis. Mauris lacinia lorem sit amet ipsum. Nunc quis urna dictum turpis accumsan semper.

Motivación

Las propiedades físicas de los materiales dependen en general del tamaño del sistema [1], por ejemplo, a escala nanométrica —de 1 a 100 nm [1]—, la respuesta electromagnética (EM) de bulto de los metales es menos relevante que los efectos de superficie [2]. La *nanoplasmónica* estudia la respuesta EM a esta escala y el interés en su estudio se ha renovado debido a las

ÍNDICE GENERAL

posibles aplicaciones que emplean las resonancias plasmónicas de superficie (Surface Plasmon Resonances, SPRs). Áreas como la espectroscopía [3], el sensado [4], la litografía [5], y la biología y medicina [4], son ejemplos del creciente interés en la nanoplasmónica.

Los plasmones son oscilaciones colectivas de los electrones en un material metálico, resultado del acoplamiento con la radiación EM a las frecuencias donde ocurren las SPRs [5]. La clasificación de los plasmones comprende dos tipos: propagantes y localizados. Cuando los plasmones se propagan a lo largo de una interfaz plana entre un medio dieléctrico y uno metálico se denomina *plasmón-polaritón de superficie* (Surface Plasmon Polariton, SPP) [6]. Si el plasmon, en cambio, se encuentra en la superficie de una partícula metálica, de tamaño finito, se le conoce como *resonancia de plasmón de superficie localizado* (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) [6].

En el área de biosensores se emplean las SPRs por la respuesta que tienen ante cambios del índice de refracción de la matriz [7], que es el medio que rodea la estructura metálica. Los sensores comerciales se caracterizan por el uso de SPPs en una configuración de reflexión total atenuada (Attenuated Total Reflection, ATR), en donde el índice de refracción del medio donde incide la luz que ilumina a la estructura metálica es mayor al de la matriz (ver Fig. 1). Las mediciones de reflectancia, en un sistema en configuración ATR, presentan mínimos para determinadas combinaciones de ángulos de incidencia θ_i y longitud de onda λ [8]. Los sensores basados en las LSPRs se han propuesto como mejora sobre los sensores comerciales, ya que estos son al menos un orden de magnitud más sensibles a cambios de índice de refracción de la matriz que los sensores basados en SPPs [4, 7].

En el 2009 se publicó un artículo [7] en el que se propone un sistema bidimensional de NPs cilíndricas de oro, colocadas en arreglos periódicos, para la mejora en resolución del biosensado; las dimensiones de los nanocilindros y el parámetro de red del arreglo son menores que la longitud de onda con la que se ilumina el arreglo [7]. En el artículo se reportó un modo plasmónico distinto a los modos normales de las NPs individuales, que permite el sensado del índice de refracción de la matriz. En el 2018 se publicó que este modo es una respuesta colectiva del arreglo periódico [8] y depende del parámetro de red.

En la Fig. 2a) se presentan los resultados de reflectancia en ATR, como función de la longitud de onda λ para distintos ángulos de incidencia θ_i , obtenidos mediante una simulación numérica para un arreglo cuadrado de nanocilindros, considerados como nanoesferoides, al emplear una modificación del modelo de Maxwell Garnett [9] —que es una teoría de medio efectivo¹— para la función dieléctrica efectiva de la monocapa $\varepsilon(\omega) = n^2(\omega)$. En la Fig. 2b) se grafica la relación de dispersión (energía de la onda incidente como función de la proyección perpendi-

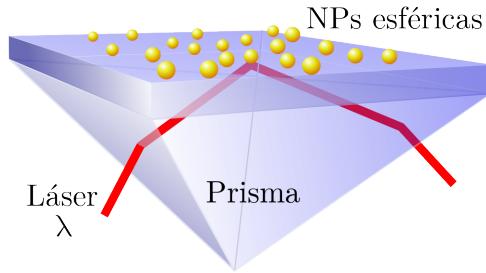


Fig. 1: Arreglo de NPs esféricas iluminado por un haz de longitud de onda λ a un ángulo de incidencia θ_i , en configuración ATR

¹Proceso de homogenización en donde se sustituye el medio heterogéneo por un medio continuo equivalente. Este proceso se basa en la respuesta promedio del medio original cuando la longitud de onda de la luz incidente es grande en comparación a las dimensiones del sistema [10].

cular al sustrato del vector de onda) calculada numéricamente del arreglo simulado en la Fig. 2a). En la Fig. 2c) se grafican los resultados experimentales de los parámetros elipsométricos² Ψ y Δ como función de λ para un arreglo de NPs cilíndricas en un arreglo cuadrado y ordenado.

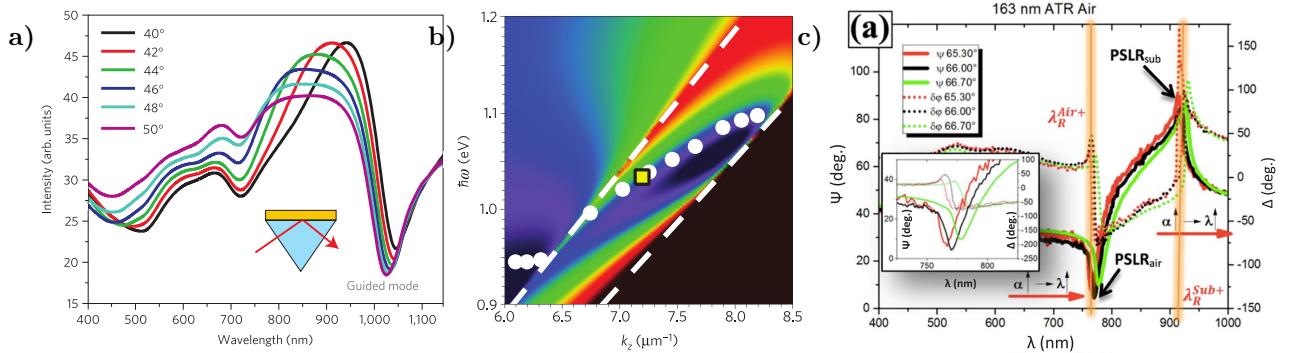


Fig. 2: a) Gráfica de la reflectancia para un sistema periódico cuadrado de nanocilíndros de oro en ATR como función de la longitud de onda λ , para distintos ángulos de incidencia; y b) gráfica de la relación de dispersión del arreglo (extraídas de [7]). c) Gráfica de los parámetros elipsométricos (extraída de [8]) de un sistema de nanocilindros en un arreglo cuadrado periódico, en configuración ATR, en función de λ . Las dimensiones de los nanocilindros en a,b) son 360 nm de largo, 25 nm de diámetro y una separación de 60 nm entre ellos; los nanocilíndros están inmersos en una matriz de aire ($n = 1$), sobre un sustrato de vidrio ($n = 1.5$). Las dimensiones de los nanocilindros en c) son 163 nm de largo, y un parámetro de red de 320 nm; la matriz y el sustrado empleados son los mismos que en a) y b).

En la Fig. 2a) se observan las resonancias plasmónicas típicas de NPs individuales (resonancia dipolar alrededor de 720 nm y cuadrupolar alrededor de 500 nm). Adicionalmente, se observa una excitación a energía más baja que la del modo dipolar, por lo que no puede ser una resonancia de NP individual y por tanto debe corresponder a un modo colectivo, denominado *modo guiado* en [7]. El modo guiado se encuentra alrededor de los 1,000 nm y sufre un corrimiento al azul conforme el ángulo de incidencia aumenta. En la Fig. 2b) se grafica la relación de dispersión del modo guiado, donde los puntos blancos corresponden a los mínimos en la reflectancia alrededor de los 1,000 nm de la Fig. 2a) del modo guiado. Las líneas punteadas en la Fig. 2b) corresponden a los ángulos críticos de las interfaces del medio efectivo simulado con el aire (línea izquierda superior) y con el sustrato (línea derecha inferior); la región oscura debajo de la línea punteada inferior derecha representa las combinaciones de energía y vector de onda sin sentido físico. En la Fig. 2c) se muestran dos modos distintos a las resonancias plasmónicas de las NPs individuales llamados *resonancia de red del plasmón de superficie* (Plasmon Surface Lattice Resonance, PSLR) [8] y marcados por las dos líneas naranjas verticales. Las PSLRs se asocian a ondas que se propagan a lo largo de la interfaz; en la Fig. 2c) la excitación a 900 nm corresponde a una onda propagante a lo largo de la interfaz sobre el sustrato, mientras que la excitación a 760 nm lo hace sobre la matriz [8]. Las PSLRs dependen del ángulo de incidencia y de la periodicidad del arreglo [8].

Planteamiento del problema

Las ventajas de un sistema ordenado como sensor son la posibilidad de ajuste del parámetro de red del sistema para optimizar la medición del sensor a la muestra, así como su posible

² $R_s/R_p = \tan \Psi e^{i\Delta}$, con R_p la reflectancia en polarización p y R_s la reflectancia en polarización s [8].

ÍNDICE GENERAL

compatibilidad con equipos comerciales actuales [7]. Sin embargo, la fabricación de arreglos ordenados de NPs presenta una complicación técnica de alto costo y largo tiempo de producción, por lo que se propone el uso de un arreglo bidimensional desordenado de NPs esféricas que presente una respuesta colectiva semejante a la reportada en [7] y [8]. Se ha observado que la respuesta colectiva en un arreglo desordenado también es sintonizable según las propiedades de las NPs empleadas, por lo que su uso en sensado no sólo cuenta con las ventajas de los sensores propuestos en [7] y [8], sino también una reducción en los precios y tiempos de producción.

Metodología

Para caracterizar la respuesta óptica de un arreglo bidimensional desordenado de NPs esféricas plasmónicas se emplea el modelo de esparcimiento coherente (Coherent Scattering Model, CSM) [11], el cual proporciona expresiones analíticas para los coeficientes de amplitud de reflexión y de transmisión para una monocapa de NPs esféricas, idénticas, y desordenadas. Las expresiones dadas por el CSM dependen de las componentes de la matriz de esparcimiento empleada en la solución de Mie —que resuelve los campos EMs esparcidos por una esfera iluminada por una onda plana [12]—, así como la respuesta EM del material que conforma las partículas esféricas de la monocapa: la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$. Para caracterizar una excitación equivalente a la PSLR estudiada en [7] y [8], es decir, una respuesta colectiva apta para el biosensado, se calcula la reflectancia y transmitancia del sistema monocapa mediante los coeficientes de amplitud del CSM.

Dado que el CSM emplea la respuesta EM del material que conforma a las NPs del arreglo, primero se consideró un modelo simple para caracterizar la respuesta de electrones libres dado por el modelo de Drude-Sommerfeld [3] y, posteriormente, considerando materiales más realistas, se emplearon funciones dieléctricas para el oro y la plata obtenidas de forma experimental [13], mostrados en la siguiente sección. Despues, se presenta la solución de Mie, que resuelve las ecuaciones de Maxwell para una partícula esférica, empleando la matriz de esparcimiento que relaciona los campos EMs esparcidos por la esfera con los campos EMs incidentes. Por último, se presenta la deducción del CSM.

Contribuciones

La principal contribución de este trabajo es Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Etiam lobortis facilisis sem. Nullam nec mi et neque pharetra sollicitudin. Praesent imperdiet mi nec ante. Donec ullamcorper, felis non sodales commodo, lectus velit ultrices augue, a dignissim nibh lectus placerat pede. Vivamus nunc nunc, molestie ut, ultricies vel, semper in, velit. Ut porttitor. Praesent in sapien. Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Duis fringilla tristique neque. Sed interdum libero ut metus. Pellentesque placerat. Nam rutrum augue a leo. Morbi sed elit sit amet ante lobortis sollicitudin. Praesent blandit blandit mauris. Praesent lectus tellus, aliquet aliquam, luctus a, egestas a, turpis. Mauris lacinia lorem sit amet ipsum. Nunc quis urna dictum turpis accumsan semper.

Estructura de la tesis

Este trabajo está dividido en XX capítulos. Al principio se encuentra

Finalmente se encuentra la parte de

Capítulo 1

Teoría

En esta sección se estudia la interacción de la luz con la materia considerando las propiedades físicas del objeto, como lo son su respuesta electromagnética (EM), así como su geometría y tamaño. En la primera subsección se presentan la solución de ondas planas a las ecuaciones de Maxwell y las condiciones que se imponen a los campos EMs al propagarse a través de un medio homogéneo, lineal e isótropo, y al cruzar una interfaz arbitraria a otro medio con las mismas características, así como el caso particular de la reflexión y transmisión de una onda plana al cruzar una interfaz plana, que deviene en las fórmulas de Fresnel. En la segunda subsección se presenta la solución de Mie, que resuelve el problema de absorción y esparcimiento de luz debido a una partícula esférica de tamaño y material arbitrario al ser iluminada por una onda plana, dando como resultado los campos EMs esparcidos por la partícula. En la tercera subsección se presenta el modelo de Drude-Sommerfeld para la descripción de las propiedades EMs de materiales plasmónicos, mediante la función dieléctrica, así como un método para ajustar las mediciones experimentales de la función dieléctrica y poder hacer la corrección de tamaño para partículas esféricas *pequeñas*; asimismo se presentan los plasmones, acoplamiento de la luz con los electrones libres de un material, al considerar materiales cuya respuesta EM es descrita por el modelo de Drude-Sommerfeld, así como el caso para materiales más realistas. Finalmente, en la cuarta subsección, se presenta la respuesta EM de una monocapa de partículas esféricas, descrita por el modelo de esparcimiento coherente (Coherent Scattering Model, CSM) en donde se calculan los coeficientes de amplitud y reflexión para un sistema que considere una monocapa de NPs esféricas idénticas, inmersa en un medio dieléctrico, denominado matriz, y soportado por un sustrato dieléctrico.

1.1. Nociones básicas

Las ecuaciones de Maxwell en su forma diferencial son [14]

1. TEORÍA

Ecuaciones de Maxwell en el sistema internacional de unidades

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_{tot}}{\varepsilon_0}, \quad (\text{Ley de Gauss eléctrica}) \quad (1.1a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (\text{Ley de Gauss magnética}) \quad (1.1b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (\text{Ley de Faraday-Lenz}) \quad (1.1c)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_{tot} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (\text{Ley de Ampère-Maxwell}) \quad (1.1d)$$

donde \mathbf{E} es el campo eléctrico; \mathbf{B} , el campo magnético; ρ_{tot} es la densidad volumétrica de carga total y \mathbf{J}_{tot} , la densidad volumétrica de corriente total; ε_0 , la permitividad eléctrica del vacío y μ_0 , la permeabilidad magnética del vacío.

Al desacoplar las ecuaciones de Maxwell, los campos EMs obedecen la ecuación de onda [15], que al emplear la transformada Fourier¹ para su resolución, y considerar una región del espacio sin fuentes ($\rho_{tot} = 0$ y $\mathbf{J}_{tot} = \mathbf{0}$) se obtiene la ecuación de Helmholtz para \mathbf{E} y \mathbf{B} [14]

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = \mathbf{0}, \quad (1.2a) \qquad \nabla^2 \mathbf{B} + k^2 \mathbf{B} = \mathbf{0}. \quad (1.2b)$$

Una de las soluciones a la ecuación de Helmholtz para los campos EMs son las ondas planas, es decir, que los campos EMs son de la forma [16]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (1.3a) \qquad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (1.3b)$$

en donde \mathbf{E}_0 y \mathbf{B}_0 son las amplitudes de los campos EMs, \mathbf{k} es el vector de onda y ω es la frecuencia angular; la triada de vectores $\{\mathbf{k}, \mathbf{E}, \mathbf{B}\}$ constituye una base ortogonal derecha en el vacío [14]. Las ondas planas se propagan a través de un medio, cuyas propiedades EMs se describen por su función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ y su permeabilidad magnética μ , y en general, se define el índice de refracción del medio $n(\omega)$ como

Índice de refracción

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\mu \varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0 \mu_0}}. \quad (1.4)$$

Tanto $n(\omega)$, como $\varepsilon(\omega)$ y μ se determinan de forma experimental y son, en general, cantidades complejas. Para que las ondas planas sean solución de las ecuaciones de Maxwell, se impone la relación de dispersión, que fuerza a la magnitud del vector de onda k y la frecuencia angular ω a obedecer la expresión

Relación de dispersión

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} n(\omega) \quad (1.5)$$

en donde $c = \sqrt{1/\varepsilon_0 \mu_0}$ es la velocidad de la luz.

¹ $\mathcal{F}[f(\mathbf{r}, \omega)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} dt$, con \mathbf{k} una función de ω . La transformada de Fourier inversa es entonces $\mathcal{F}^{-1}[f(\mathbf{r}, t)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d\omega$.

A partir de las ecuaciones de Maxwell se deduce el teorema de conservación de la energía [14], escrito en términos del vector de Poynting \mathbf{S} , que corresponde al flujo de energía EM por unidad de tiempo y unidad de área. Al considerar campos EMs tipo ondas planas [Ec. (1.3)], el vector de Poynting es

Vector de Poynting considerando ondas planas

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}^*. \quad (1.6)$$

en donde $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu$ es el campo H y $*$ corresponde a la operación complejo conjugado [15].

Adicional al teorema de conservación de la energía, las ecuaciones de Maxwell imponen condiciones a la frontera sobre los campos EMs cuando estos cruzan la frontera entre dos medios distintos, denominada interfaz. En la Fig. 1.1 se muestra la interfaz entre dos medios arbitrarios caracterizados por la función dieléctrica ε_i y la permeabilidad magnética μ_i , con $i = 1, 2$ según sea el caso. Para deducir las condiciones a la frontera de los campos EMs sobre la interfaz, con vector normal $\hat{\mathbf{u}}$, se evalúan los campos EMs en el cilindro con caras de área A y altura δ [ver Fig. 1.1a)], así como en el circuito de largo l y altura δ [ver Fig. 1.1b)]. Al considerar el límite $\delta \rightarrow 0$, evaluando los campos EMs sobre la interfaz, la ausencia de fuentes externas ($\sigma_{ext} = 0$ y $\mathbf{K}_{ext} = \mathbf{0}$), y que los medios que conforman a la interfaz son lineales, homogéneos e isótropos, los campos EMs obedecen las expresiones [14]

Condiciones de frontera de los campos EMs sin fuentes externas

$$\varepsilon_1 E_1^\perp - \varepsilon_2 E_2^\perp = 0, \quad (1.7a)$$

$$\mathbf{E}_1^\parallel - \mathbf{E}_2^\parallel = \mathbf{0}, \quad (1.7b)$$

$$B_1^\perp - B_2^\perp = 0, \quad (1.7c)$$

$$\frac{\mathbf{B}_1^\parallel}{\mu_1} - \frac{\mathbf{B}_2^\parallel}{\mu_2} = \mathbf{0}. \quad (1.7d)$$

donde \perp corresponde a la componente perpendicular a la interfaz y \parallel , a la paralela.

1.1.1. Fórmulas de Fresnel

Cuando una onda plana [Ec. (1.3)] incide sobre la interfaz entre dos medios lineales, homogéneos e isótropos, ésta se descompone en una onda plana reflejada y una transmitida. Al describir el medio de incidencia y de transmisión por su índice de refracción n_i y n_t , respectivamente

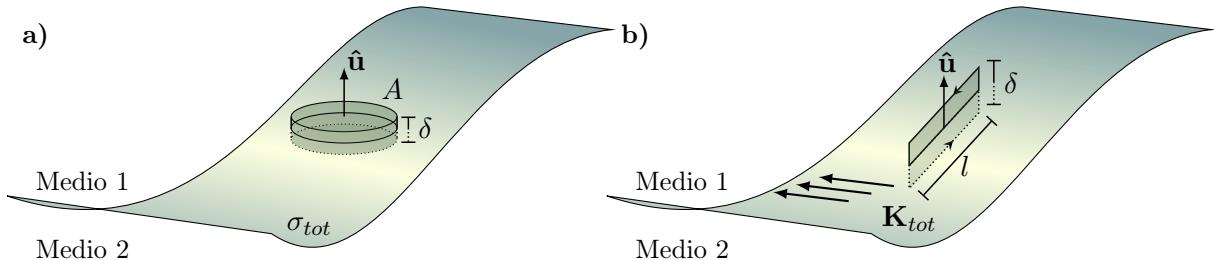


Fig. 1.1: Esquema de una interfaz entre dos medios distintos y arbitrarios con a) una densidad de carga superficial σ_{tot} y b) una densidad de corriente superficial \mathbf{K}_{tot} . Los campos EMs son evaluados en a) en el cilindro de área A y altura $\delta \rightarrow 0$ y en b) en el circuito de largo l y altura $\delta \rightarrow 0$. En ambas figuras el vector normal a la superficie es $\hat{\mathbf{u}}$.

1. TEORÍA

mente, e imponer las condiciones a la frontera del los campos EMs [Ecs. (1.7)], válidas para todo tiempo y todo punto en la interfaz, las fases de las tres ondas son iguales, por lo que se cumple

Ley de la reflexión y ley de Snell

$$\theta_i = \theta_r \quad (1.8)$$

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t, \quad (1.9)$$

en donde θ_i es el ángulo de incidencia; θ_r , el de reflexión y θ_t , el de transmisión; los tres medidos desde la dirección normal a la interfaz. La Ec. (1.8) es la ley de la reflexión, y la Ec. (1.9) es la ley de Snell², que determinan la dirección de propagación de las ondas planas reflejada y el transmitida.

Para comparar los campos eléctricos de las ondas planas reflejada y transmitida con el de la onda incidente, se calculan los coeficientes de amplitud de reflexión r y de transmisión t , que son el cociente de las amplitudes del campo eléctrico reflejado E^r , o transmitido E^t , entre el campo eléctrico incidente E^i . El valor de los coeficientes de amplitud r y t depende de la polarización del campo eléctrico incidente, es decir, de la dirección en la que \mathbf{E}^i oscila respecto al plano definido por el vector normal a la interfaz y la dirección de propagación de la onda plana incidente, denominado plano de incidencia. En la Fig. 1.2 se muestra una onda plana que se propaga en el medio de incidencia (con índice de refracción n_i) en la dirección \mathbf{k}^i e incide en la interfaz a un ángulo θ_i respecto al vector normal a la interfaz. La onda plana se refleja con un ángulo $\theta_r = \theta_i$ y se propaga en una dirección \mathbf{k}^r , y se refracta en un ángulo θ_t , dado por la Ec. (1.9), y se propaga en una dirección \mathbf{k}^t . En la Fig. 1.2a) el campo eléctrico oscila en una dirección perpendicular al plano de incidencia, por lo que se le denomina polarización *s* (del alemán *senkrecht*), mientras que en la Fig. 1.2b) el campo eléctrico oscila paralelo al plano de incidencia, por lo que se le denomina polarización *p*.

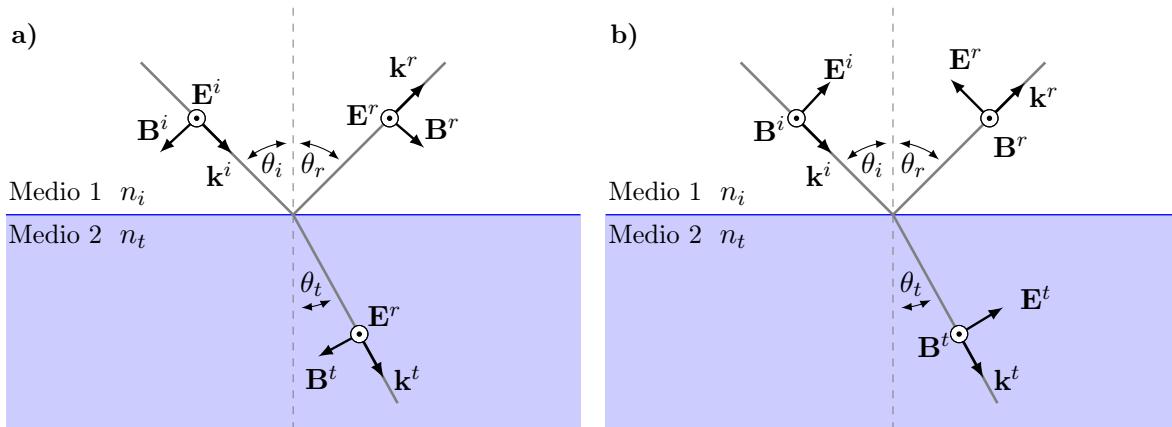


Fig. 1.2: Esquema de una onda plana en polarización a) *s* y b) *p* que se propaga en una dirección \mathbf{k}^i e incide con un ángulo de incidencia θ_i en una interfaz plana entre dos medios lineales, homogéneos e isotropos, donde el medio de incidencia tiene un índice de refracción n_i y el de transmisión, n_t . El haz reflejado se propaga con un ángulo $\theta_r = \theta_i$ según la ley de reflexión [Ec. (1.8)] y el ángulo transmitido se propaga con un ángulo θ_t dado por la ley de Snell [Ec. (1.9)]. En el esquema se asume que la orientación de los campos EMs incidentes (\mathbf{E}^i , \mathbf{B}^i) es la misma para los campos EMs reflejados (\mathbf{E}^r , \mathbf{B}^r) y transmitidos (\mathbf{E}^t , \mathbf{B}^t).

²La ley fue nombrada así debido al físico holandés Willebroerd Snellius aunque investigaciones más recientes indican que el registro más antiguo de esta ley (correctamente formulada) fue en el año 984 en el libro *On the Burning Instruments* del matemático persa Ibn Sahl [17].

Para polarización s y medios no magnéticos ($\mu = \mu_0$), el campo eléctrico es perpendicular al plano de incidencia y paralelo a la interfaz por lo que, mediante la Ec. (1.7b), $E^i + E^r = E^t$, en donde se asume que la orientación del campo eléctrico incidente se preserva tras la reflexión y la transmisión, como se observa en la Fig. 1.2a). Al emplear la continuidad de la componente paralela a la interfaz de \mathbf{B}/μ [Ec. (1.7d)], la relación $E = (c/n)B$ y la ley de la reflexión [Ec. (1.8)] y de Snell [Ec. (1.9)] se obtienen los coeficientes de amplitud r y t para polarización s , dados por

Coefficientes de amplitud para polarización s

$$r_s = \frac{n_i \cos \theta_i - \sqrt{n_t^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}{n_i \cos \theta_i + \sqrt{n_t^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}, \quad (1.10) \quad t_s = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + \sqrt{n_t^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}. \quad (1.11)$$

Cuando el campo eléctrico es paralelo al plano de incidencia, y por tanto perpendicular a la interfaz como se observa en la Fig. 1.2b), se cumple la relación $E^i \cos \theta_i - E^r \cos \theta_r = E^t \cos \theta_t$ por la Ec. (1.7b). Al asumir nuevamente que la orientación de oscilación del campo eléctrico reflejado y transmitido coincide con la del campo eléctrico incidente, y al emplear las Ecs. (1.7d), (1.8) y (1.9), así como la relación $E = (c/n)B$, se calculan los coeficientes de amplitud r y t para polarización p , dados por

Coefficientes de amplitud para polarización p

$$r_p = \frac{n_t^2 \cos \theta_i - n_i \sqrt{n_t^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}{n_t^2 \cos \theta_i + n_i \sqrt{n_t^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}, \quad (1.12) \quad t_p = \frac{2n_i n_t \cos \theta_i}{n_t^2 \cos \theta_i + n_i \sqrt{n_t^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}. \quad (1.13)$$

Dado que los coeficientes de amplitud dependen de los índices de refracción de los medios que conforman la interfaz, es posible hacer la distinción entre dos casos al analizar el término dentro de la raíz cuadrada en las Ecs. (1.10)–(1.13): incidencia externa ($n_t > n_i$) e incidencia interna ($n_t < n_i$). En la Fig. 1.3 se grafican los coeficientes de amplitud r (líneas continuas) y t (líneas discontinuas) como función del ángulo de incidencia θ_i para una interfaz de entre aire ($n = 1$) y un medio con un índice de refracción $n = 1.5$, en configuración de incidencia externa [Fig. 1.3a)] e interna [Fig. 1.3b)] para ambas polarizaciones, en donde las líneas azules corresponden a la polarización s y las rojas a p . Dado que se cumple para ambos medios que $n = \sqrt{\epsilon} > 0$, ninguno de los dos medios es absorbente.

En la Fig. 1.3 el coeficiente de amplitud de reflexión r_p [Ec. (1.12)] toma un valor nulo para el ángulo de incidencia denominado ángulo de Brewster θ_B , que cumple con la expresión

$$\tan \theta_B = \frac{n_t}{n_i}, \quad (1.14)$$

tanto para incidencia externa [Fig. 1.3a)], donde $\theta_B \approx 56^\circ$, como para interna [Fig. 1.3b)], donde $\theta_B \approx 33^\circ$. El cambio de signo del coeficiente de reflexión r_p para $\theta_i > \theta_B$ corresponde a un cambio de fase de π radianes del campo eléctrico reflejado respecto al campo eléctrico incidente. De la Ec. (1.14) se deduce que el ángulo de Brewster de incidencia externa θ_B^{ext} es complementario al de incidencia interna θ_B^{int} , es decir, $\theta_B^{ext} + \theta_B^{int} = 90^\circ$ como se observa en las gráficas de la Fig. 1.3. Cuando se considera una configuración de incidencia interna, se cumple la relación $n_i > n_t$, por

1. TEORÍA

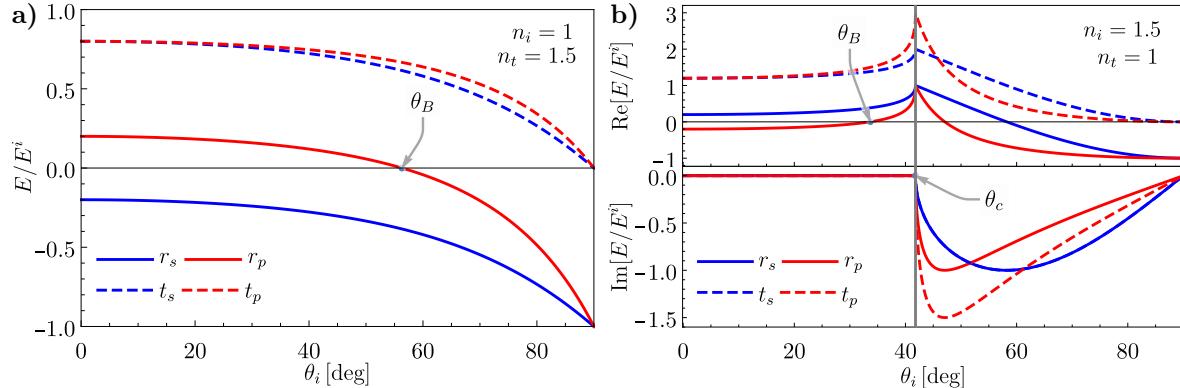


Fig. 1.3: Coeficientes de amplitud r (líneas continuas) y t (líneas discontinuas), como función del ángulo de incidencia θ_i , en configuración de incidencia a) externa e b) interna para una interfaz entre aire ($n = 1$) y un medio con índice de refracción $n = 1.5$. Los cálculos para polarización s se muestran en azul y para p en rojo.

lo que los coeficientes de amplitud [Ecs. (1.10)–(1.13)] son cantidades complejas para un ángulos de incidencia mayores al ángulo crítico θ_c que cumple la expresión

$$\sin \theta_c = \frac{n_t}{n_i}. \quad (1.15)$$

Al sustituir la Ec. (1.15) en la ley de Snell [Ec. (1.9)] se obtiene que $\theta_t = 90^\circ$ por lo que para $\theta_i > \theta_c$ toda la luz es reflejada y no transmitida, es decir, se está en el régimen *reflexión total interna*. En la Fig. 1.3b) se observa que los coeficientes de amplitud son máximos en $\theta_c \approx 48^\circ$ sin embargo, para $\theta_i > \theta_c$, los coeficientes de amplitud [Ecs. (1.10)–(1.13)] son cantidades complejas, lo que indica que los campos eléctricos reflejado y transmitido tienen un desfase, distinto de π radianes, respecto al campo eléctrico incidente. Para corroborar que toda la luz es reflejada en incidencia interna para $\theta_i > \theta_c$ se considera la conservación de la energía transportada por los campos EMs al cruzar la interfaz.

El análisis del comportamiento de las ondas EMs al cruzar una interfaz plana, entre dos medios lineales homogéneos e isótropos, en términos de las amplitudes de los campos eléctricos describen el comportamiento de la magnitud y los cambios de fase en los campos eléctricos y no la energía transportada por los campos EMs reflejados y transmitidos. Al emplear vector de Poynting [Ec. (1.6)] y calcular su promedio temporal³ se calcula la irradiancia I [15], dada por

$$I = \langle S \rangle_t = \frac{nc\varepsilon_0}{2} E E^*, \quad (1.16)$$

que corresponde a la energía promedio por unidad de tiempo y unidad de área, transportada por los campos EMs en la dirección $\hat{\mathbf{k}}$ [14]. Para calcular la energía por unidad de tiempo P transportada por los campos EMs al cruzar la interfaz se multiplica la Ec. (1.16) por la sección transversal de un haz de luz. En la Fig. 1.4 se muestran las secciones transversales de un haz que incide a un ángulo θ_i sobre la interfaz entre dos medios con índice de refracción n_i y n_t , respectivamente. Cuando el haz se refleja, a un ángulo $\theta_r = \theta_i$, y se refracta a un ángulo θ_t , la sección transversal del haz cambia. Si el área de los haces justo en la interfaz es A , mediante la ley de la reflexión [Ec. (1.8)] y la ley de Snell [Ec. (1.9)], la sección transversal del haz incidente

³El promedio temporal del vector de Poynting es $\langle \mathbf{S} \rangle_t = (1/\tau) \int_t^{t+\tau} \mathbf{S}(t') dt'$, y para campos EMs tipo ondas planas es $\langle \mathbf{S} \rangle_t = (1/2) \text{Re}[\mathbf{E} \times (\mathbf{B}/\mu)^*]$.

y el reflejado es $A \cos \theta_i$, mientras que la del haz transmitido es $A \cos \theta_t$.

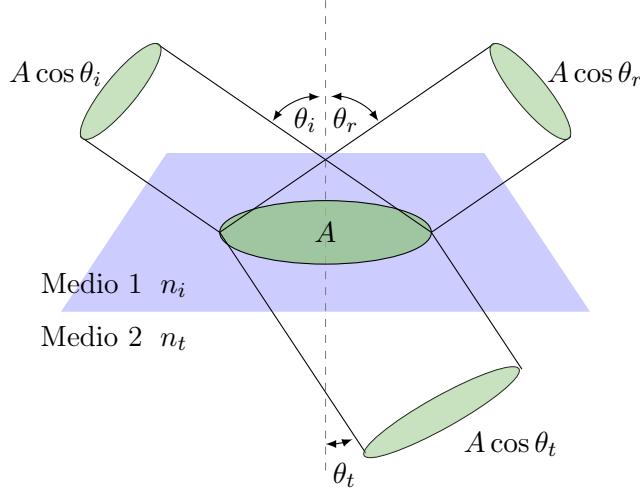


Fig. 1.4: Sección transversal de un haz de luz incidiendo en una interfaz entre dos medio lineales, homogéneos e isotropos con índices de refracción n_i y n_t . El haz incide sobre la interfaz a un ángulo de θ_i , se refleja con un ángulo θ_r y se transmite a un ángulo θ_t , calculados mediate las ley de la reflexión y de Snell, respectivamente. El área del haz sobre la interfaz es A , mientras que en los haces, al propagarse, es $A \cos \theta$, en donde θ es el ángulo de propagación respectivo para cada haz.

Al emplear la Ec. (1.16) y multiplicarla por el área de alguno de los tres haces mostrados en la Fig. 1.4, se obtiene que la energía por unidad de tiempo transportada por cada haz de luz es

$$P = IA \cos \theta = \frac{nc\varepsilon_0}{2} EE^* \cos \theta,$$

en donde el ángulo θ e indice de refracción n toman los valores de θ_i y n_i para el haz incidente y el reflejado, mientras que toma los valores de θ_t y n_t para el haz transmitido. Cuando se normaliza la energía por unidad de tiempo transportada por el haz reflejado y por el haz transmitido, entre la del haz incidente se obtienen las expresiones de la reflectancia R y la transmitancia T

Reflectancia y transmitancia

$$R = rr^*, \quad (1.17)$$

$$T = \frac{n_t \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t} tt^*, \quad (1.18)$$

en donde r es el coeficiente de amplitud de reflexión y t el de transmisión, dados por las Ecs. (1.10)–(1.13).

En la Fig. 1.5 se presentan la reflectancia (líneas continuas) y transmitancia (líneas discontinuas) como función del ángulo de incidencia θ_i , para la polarización s (en azul) y p (en rojo), de un haz de luz que incide en la interfaz entre aire ($n = 1$) y un medio con índice de refracción $n = 1.5$ para una configuración de incidencia externa [Fig. 1.5a)] e incidencia interna [Fig. 1.5a)].

El ángulo de Brewster θ_B es apreciable en las gráficas de la Fig. 1.5, en donde se observa $R_p = 0$. Asimismo es apreciable en la Fig. 1.5b) que para ángulos de incidencia mayores al ángulo crítico, se cumple que $R_p = R_s = 1$, mientras que $T_s = T_p = 0$, es decir, que toda la luz

1. TEORÍA

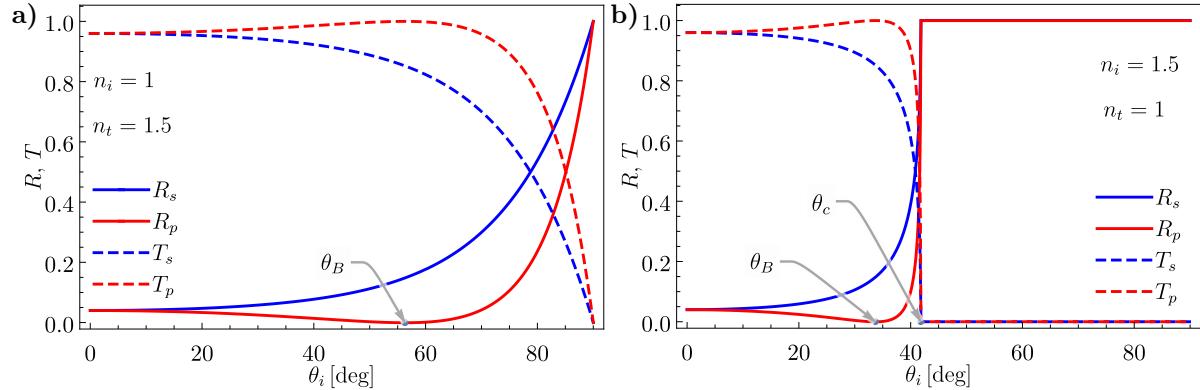


Fig. 1.5: Reflectancia (líneas continuas) y transmitancia (líneas discontinuas), como función del ángulo de incidencia θ_i , en configuración de incidencia a) externa e b) interna para una interfaz entre aire ($n = 1$) y un medio con índice de refracción $n = 1.5$. Los cálculos para polarización s se muestran en azul y para p en rojo.

es reflejada. En la Fig. 1.5 se observa que es válida la relación $R + T = 1$ sin embargo, ésta es válida únicamente para índices de refracción $n = \sqrt{\epsilon}$ que sean cantidades reales, dado que para medios no magnéticos ($\mu_0 = \mu$), la parte imaginaria de la función dieléctrica $\text{Im}[\epsilon]$ se asocia con la absorción de energía por el material [18]. Cuando la luz se propaga a través de algún medio absorbente, se cumple en general

$$R + T + A = 1,$$

en donde el término A es la energía absorbida por el material, relativa a la energía del haz incidente.

1.2. Solución de Mie

El problema de absorción y esparcimiento de luz por una partícula esférica fue resuelto por el físico alemán Gustav Mie en 1908 [19]. La solución de Mie consiste en expandir una onda plana, que ilumina a una esfera de tamaño y material arbitrario, en una base de armónicos esféricos vectoriales que son una base ortogonal esférica y cuyos elementos satisfacen las ecuaciones de Maxwell [12]. Al considerar las condiciones de contorno que satisfacen los campos EMs sobre la superficie de la esfera, se escriben los campos EMs dentro de la partícula y los campos esparcidos por ésta como una serie en la base de los armónicos esféricos vectoriales, cuyos coeficientes corresponden a una expansión multipolar y son conocidos como los coeficientes de Mie [12]. A pesar de que existen publicaciones previas a la de Mie en donde el problema de la absorción y esparcimiento de luz es tratado de forma semejante, el trabajo de Mie destacó debido al desarrollo de relaciones recursivas que facilitan el cálculo numérico y se discute la convergencia de este resultado [20]. El desarrollo de una solución apta para el cálculo numérico permitió que en el artículo de Mie se describieran diez propiedades de la luz al interactuar con suspensiones diluidas de partículas esféricas [19], lo que contribuyó al impacto de su solución sobre el trabajo de otros autores [20].

Para el estudio del esparcimiento por una partícula arbitraria inmersa en un medio con índice de refracción n_m , denominado matriz, se considera que la partícula es iluminada por una onda plana con una longitud de onda λ , cuya dirección de propagación define la dirección z , es

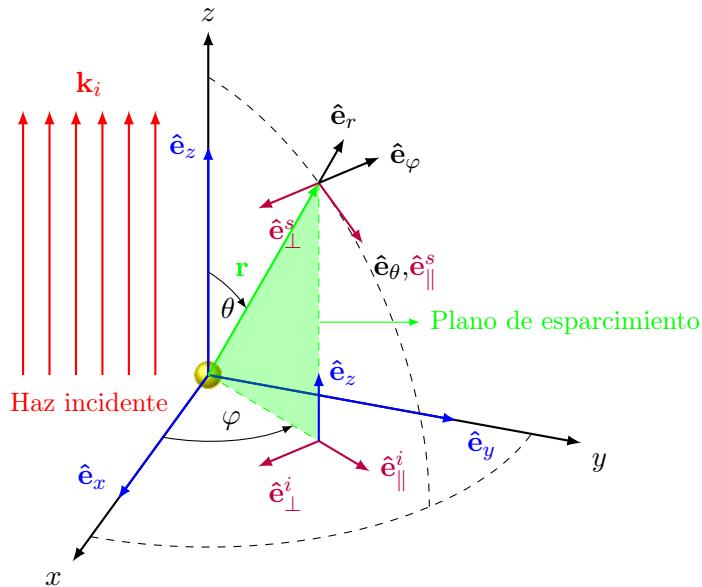


Fig. 1.6: Diagrama del plano de esparcimiento (en verde) definido por el vector \mathbf{r} , posición donde se evalúan los campos EMs, y el vector $\hat{\mathbf{e}}_z$, cuando una onda plana propagándose en dirección z (en rojo) ilumina a una partícula arbitraria. La base canónica cartesiana para vectores se muestra en azul, mientras que la base canónica esférica se muestra en negro. Las direcciones paralelas \parallel y perpendiculares \perp al plano de incidencia para el campo eléctrico incidente, denotado por el subíndice i y el esparcido, denotado por el subíndice s se muestran en morado. En ambas figuras, el haz incidente se muestra en rojo.

1. TEORÍA

decir,

$$\mathbf{E}^i = (E_x^i \hat{\mathbf{e}}_x + E_y^i \hat{\mathbf{e}}_y) e^{i(kz - \omega t)}, \quad (1.19)$$

donde $k = 2\pi n_m / \lambda$ es el número de onda. En la Fig. 1.6 se muestra una partícula localizada en el origen iluminada por una onda plana [Ec. (1.19)] que se propaga en la dirección z . De forma análoga al plano de incidencia, se define el plano de esparcimiento (en verde en la Fig. 1.6) con el vector de dirección del esparcimiento $\hat{\mathbf{e}}_r$ y la dirección del haz incidente $\hat{\mathbf{e}}_z$. Con base en el plano de esparcimiento es posible definir las componentes ortogonales \perp y paralelas \parallel de los campos EMs, así como su polarización.

Como se muestra en la Fig. 1.6, los vectores unitarios perpendicular y paralelo al plano de esparcimiento de la onda incidente, $\hat{\mathbf{e}}_\perp^i$ y $\hat{\mathbf{e}}_\parallel^i$, respectivamente, y de los campos EMs esparcidos $\hat{\mathbf{e}}_\perp^s$ y $\hat{\mathbf{e}}_\parallel^s$ están dados por

$$\hat{\mathbf{e}}_\perp^i = -\hat{\mathbf{e}}_\varphi = \sin \varphi \hat{\mathbf{e}}_x - \cos \varphi \hat{\mathbf{e}}_y, \quad (1.20a) \quad \hat{\mathbf{e}}_\parallel^i = \cos \varphi \hat{\mathbf{e}}_x + \sin \varphi \hat{\mathbf{e}}_y, \quad (1.20b)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_\perp^s = -\hat{\mathbf{e}}_\varphi, \quad (1.21a) \quad \hat{\mathbf{e}}_\parallel^s = \hat{\mathbf{e}}_\theta. \quad (1.21b)$$

Al despejar $\hat{\mathbf{e}}_x$ y $\hat{\mathbf{e}}_y$ de las Ecs. (1.20), y reescribirlos en la base de los vectores unitarios en la dirección perpendicular y normal al plano de esparcimiento como $\hat{\mathbf{e}}_x = \sin \varphi \hat{\mathbf{e}}_\perp^i + \cos \varphi \hat{\mathbf{e}}_\parallel^i$, y $\hat{\mathbf{e}}_y = -\cos \varphi \hat{\mathbf{e}}_\perp^i + \sin \varphi \hat{\mathbf{e}}_\parallel^i$ se obtiene que \mathbf{E}^i [Ec. (1.19)] se puede escribir como

$$\mathbf{E}^i = [(\cos \varphi E_x^i + \sin \varphi E_y^i) \hat{\mathbf{e}}_\perp^i + (\sin \varphi E_x^i - \cos \varphi E_y^i) \hat{\mathbf{e}}_\parallel^i] e^{ikz} = E_\perp^i \hat{\mathbf{e}}_\perp^i + E_\parallel^i \hat{\mathbf{e}}_\parallel^i \quad (1.22)$$

en donde se omite el término de la fase temporal $e^{-i\omega t}$ y la fase espacial e^{ikz} se incluye en los coeficientes E_\perp^i y E_\parallel^i . Adicionalmente, al considerar para el campo eléctrico esparcido únicamente los términos que corresponden al campo lejano, es decir, el término con componentes transversales y que decae como r^{-1} y cumple con la relación $kr \ll 1$, el campo esparcido \mathbf{E}^s puede escribirse como [12]

$$\mathbf{E}^s \propto \frac{e^{ikr}}{-ikr} \mathbf{E}_0^s = \frac{e^{ikr}}{-ikr} (E_\perp^s \hat{\mathbf{e}}_\perp^s + E_\parallel^s \hat{\mathbf{e}}_\parallel^s) \quad (1.23)$$

en donde \mathbf{E}_0^s es la amplitud del campo esparcido, E_\perp^s y E_\parallel^s sus componentes en la base de los vectores paralelo y perpendicular al plano de esparcimiento [Ec. (1.21)]. Asimismo, es posible relacionar al campo eléctrico esparcido por una partícula localizada en el centro de coordenadas \mathbf{E}^s [Ec. (1.23)] con el campo eléctrico incidente \mathbf{E}^i [Ec. (1.22)] mediante la diadica de esparcimiento de campo lejano $\mathbb{F}(\hat{\mathbf{k}}^i, \hat{\mathbf{k}}^s)$ [21]

$$\mathbf{E}^s = \frac{e^{i\hat{\mathbf{k}}^s \cdot \mathbf{r}}}{r} \mathbb{F}(\hat{\mathbf{k}}^i, \hat{\mathbf{k}}^s) \mathbf{E}^i \quad (1.24)$$

donde \mathbb{F} depende de la dirección de la onda plana incidente $\hat{\mathbf{k}}^i$ y la dirección del campo eléctrico esparcido $\hat{\mathbf{k}}^s$. Al considerar la forma asintótica del campo eléctrico esparcido [Ec. (1.23)] y su relación con el campo eléctrico incidente [Ec. (1.24)], se pueden relacionar las componentes perpendiculares del campo esparcido y el campo incidente de una onda plana en la base de los vectores perpendiculares y paralelos al plano de incidencia mediante la matriz de esparcimiento

§ [12]

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel}^s \\ E_{\perp}^s \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel}^i \\ E_{\perp}^i \end{pmatrix}, \quad (1.25)$$

en donde, de forma general, $S_j = S_j(\theta, \varphi)$, con $j = 1, 2, 3$ y 4 , además de que las componentes de la matriz de esparcimiento en la Ec. (1.25) dependen de la geometría de la partícula iluminada por la onda plana.

1.2.1. Solución a la ecuación de onda con simetría esférica

Las ecuaciones de Maxwell, al considerar una región del espacio sin fuentes externas, y campos EMs armónicos en el tiempo, se reescriben como [16]

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad (1.26a)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H}, \quad (1.26c)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad (1.26b)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\varepsilon(\omega)\mathbf{E}, \quad (1.26d)$$

en donde $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu$ es el campo H, y la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ y la permeabilidad magnética μ del material son funciones continuas. Al desacoplar las ecuaciones de Maxwell, se concluye que los campos EMs son soluciones a la ecuación de Helmholtz

$$\nabla^2 \mathbf{E} - k^2 \mathbf{E} = \mathbf{0}, \quad (1.27a)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} - k^2 \mathbf{H} = \mathbf{0}, \quad (1.27b)$$

en donde $k = nk_0$ es la magnitud del vector de onda, n es el índice de refracción del material [Ec. (1.4)] y $k_0 = \omega/c$ es la relación de dispersión en el vacío [Ec. (1.5)].

Se propone un campo vectorial \mathbf{M} tal que

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi), \quad (1.28)$$

donde ψ es una función escalar y \mathbf{r} el vector de posición; dado que \mathbf{M} es el rotacional de $\mathbf{r}\psi$, se cumple que $\nabla \cdot \mathbf{M} = \mathbf{0}$ y que \mathbf{M} y \mathbf{r} son vectores perpendiculares⁴. La ecuación de Helmholtz para \mathbf{M} , dado que el operador laplaciano y el rotacional comutan⁵, es

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \nabla \mathbf{M} = \nabla \times [\nabla^2(\mathbf{r}\psi) + k^2(\mathbf{r}\psi)],$$

y como $\nabla^2(\mathbf{r}\psi) = 2\nabla\psi + \mathbf{r}\nabla^2\psi$ ⁶ y $\nabla \times (\nabla\psi) = \mathbf{0}$, la ecuación de Helmholtz para \mathbf{M} puede

⁴Empleando la convención de la suma de Einstein y con ϵ_{ijk} el símbolo de Levi-Civita: $M_i = [\nabla \times (\mathbf{c}\psi)]_i = \epsilon_{ijk}\partial_j(r_k\psi) = \psi\epsilon_{ijk}\partial_j(r_k) - \epsilon_{ikj}r_k\partial_j\psi = \psi[\nabla \times \mathbf{r}]_i - [\mathbf{r} \times \nabla\psi]_i = -[\mathbf{r} \times \nabla\psi]_i$.

⁵Para un campo vectorial arbitrario \mathbf{A} se cumple que $\nabla^2 \mathbf{A} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A})$, por lo que el rotacional del laplaciano de \mathbf{A} es $\nabla \times (\nabla^2 \mathbf{A}) = \nabla \times [\nabla(\nabla \cdot \mathbf{A})] - \nabla \times [\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A})] = -\nabla \times [\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A})]$ pues el rotacional del gradiente de cualquier función es nulo. Además, al sustituir $\mathbf{A} \rightarrow \nabla \times \mathbf{A}$ en la expresión del laplaciano de \mathbf{A} y considerando que la divergencia del rotacional de cualquier función es nulo, se obtiene que $\nabla^2(\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla[\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A})] - \nabla \times [\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A})] = -\nabla \times [\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A})]$. Por tanto, ∇^2 y $\nabla \times$ con operadores que comutan.

⁶ $[\nabla^2(\mathbf{r}\psi)]_i = \partial_{jj}^2(r_i\psi) = \partial_j[\partial_j(r_i)\psi + r_i\partial_j\psi] = \partial_{jj}r_i + 2\partial_jr_i\partial_j\psi + r_i\partial_{jj}^2\psi$, donde $\partial_jr_i = \delta_{ij}$ con δ_{ij} la delta de Kronecker, po lo que se cumple que $[\nabla^2(\mathbf{r}\psi)]_i = 2\partial_i\psi + r_i\partial_{jj}\psi = 2[\nabla\psi]_i + [\mathbf{r}\nabla^2\psi]_i$.

1. TEORÍA

reescribirse como

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \nabla \mathbf{M} = \nabla \times [\mathbf{r} (\nabla^2 \psi + k^2 \psi)]. \quad (1.29)$$

Adicional a \mathbf{M} , se define el vector \mathbf{N} dado por

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k}, \quad (1.30)$$

cuyo laplaciano es $\nabla^2 \mathbf{N} = \nabla^2(\nabla \times \mathbf{M}/k) = \nabla \times (\nabla^2 \mathbf{M}/k)$, y por tanto la ecuación de Helmholtz para \mathbf{N} es

$$\nabla^2 \mathbf{N} + k^2 \mathbf{N} = \nabla \times \left(\frac{\nabla^2 \mathbf{M}}{k} \right) + k \nabla \times \mathbf{M} = \frac{1}{k} \nabla \times (\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M}).$$

Los campos \mathbf{M} y \mathbf{N} cumplen con la ecuación de Helmholtz vectorial [Ec. (1.27)] si, y sólo si, la función escalar ψ cumple con la ecuación de Helmholtz escalar $\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0$. Si este es el caso, entonces, el rotacional de \mathbf{N} está dado por

$$\nabla \times \mathbf{N} = \nabla \times \left(\frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k} \right) = \frac{\nabla(\nabla \cdot \mathbf{M}) - \nabla^2 \mathbf{M}}{k} = -\frac{\nabla^2 \mathbf{M}}{k} = \frac{k^2 \mathbf{M}}{k} = k \mathbf{M}. \quad (1.31)$$

Los campos vectoriales \mathbf{M} y \mathbf{N} son conocidos como los *armónicos vectoriales*, ψ como su función generadora y \mathbf{r} como el vector de guía o vector piloto [12]. Los armónicos vectoriales \mathbf{M} y \mathbf{N} cumplen con tener divergencia nula y que el rotacional de uno es proporcional al otro [Ecs. (1.30) y (1.31)], es decir, que cumplen con las ecuaciones de Maxwell [Ecs. (1.26)] siempre que se cumpla que

ψ : Función generadora de los armónicos vectoriales

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0. \quad (1.32)$$

Cuando se considera una partícula esférica de radio a e índice de refracción n_p , inmersa en un medio denominado matriz con índice de refracción n_m (ver Fig. 1.7), iluminada por una onda plana propagándose a lo largo del eje z , es conveniente emplear coordenadas esféricas $\{r, \theta, \varphi\}$, en las que la función generadora de los armónicos vectoriales es

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + k^2 \psi = 0, \quad (1.33)$$

Al resolver la Ec. (1.33) es posible construir un conjunto de funciones linealmente independientes que sean una base para los campos EMs incidente, esparcido y dentro de la esfera, lo que permite determinar mediante las condiciones a la frontera la forma de la matriz de esparcimiento [Ec. (1.25)], resolviendo el problema del esparcimiento de luz debido a la partícula.

Para resolver la Ec. (1.33) se emplea el método de separación de variables, donde se propone como solución $\psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Al despejar los términos que dependen únicamente de r en la Ec. (1.33) se obtiene como resultado que una función con dependencia radial es igual

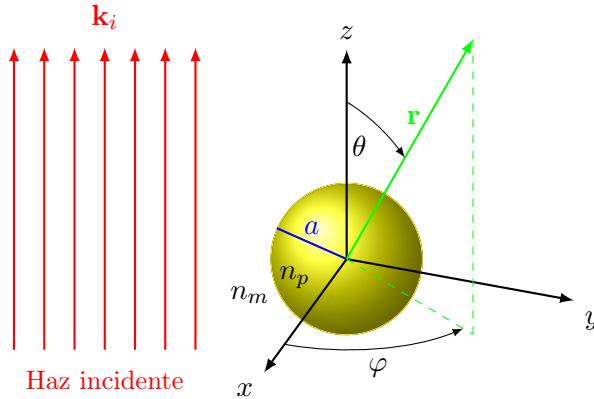


Fig. 1.7: Esfera de radio a e índice de refracción n_p , inmersa en una matriz con índice n_m . La esfera es iluminada por una onda plana con vector de onda \mathbf{k}_i , que se propaga en la dirección \hat{e}_z . Se escoge como vector piloto \mathbf{r} .

a una función con dependencia angular, por lo tanto se igualan a una constante $\ell(\ell + 1)$

$$\underbrace{\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + k^2 r^2}_{\text{radial}} = \ell(\ell + 1) = \underbrace{-\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}}_{\text{angular}}. \quad (1.34)$$

Si a su vez, se despejan de la parte angular de la Ec. (1.34) los términos con dependencia en θ se obtiene que una función que depende únicamente de θ es igual a una que depende únicamente de φ , por lo que ambas partes se igualan a la constante m^2 . Entonces, las funciones $R(r)$, $\Theta(\theta)$, y $\Phi(\varphi)$ cumplen con las ecuaciones

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0. \quad (1.35)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0, \quad (1.36)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - \ell(\ell + 1)] R = 0, \quad (1.37)$$

tanto ℓ como m son constantes que se determinan ante condiciones impuestas a ψ . Dado que ψ debe ser una función con periodicidad 2π en φ , es decir que $\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)$, las soluciones linealmente independientes de la Ec. (1.35) son

$$\Phi_e(\varphi) = \cos(m\varphi), \quad (1.38a)$$

$$\Phi_o(\varphi) = \sin(m\varphi), \quad (1.38b)$$

con m un número entero no negativo y donde los subíndices e y o hacen referencia a que son funciones pares (*even*, e) e impares (*odd*, o), respectivamente. Las funciones $\sin(m\varphi)$ y $\cos(m\varphi)$

1. TEORÍA

obedecen las relaciones de ortogonalidad

$$\int_0^{2\pi} \sin(m\varphi) \cos(m'\varphi) d\varphi = 0 \quad \forall m, m', \quad (1.39a)$$

$$\int_0^{2\pi} \sin(m\varphi) \sin(m'\varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} \cos(m\varphi) \cos(m'\varphi) d\varphi = \delta_{m,m'} \frac{\pi}{2}, \quad (1.39b)$$

en donde $\delta_{m,m'}$ es la delta de Kronecker.

Al realizar el cambio de variable $\mu = \cos \theta$ en la Ec. (1.36), ésta se reescribe como

$$(1 - \mu^2) \frac{d^2\Theta}{d\mu^2} - 2\mu \frac{d\Theta}{d\mu} + \left[\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{(1 - \mu^2)} \right] \Theta = 0,$$

cuyas soluciones son las *funciones asociadas de Legendre* $P_\ell^m(\cos \theta)$ de grado ℓ y orden m [22], imponiendo $\ell = m, m+1, m+2, \dots$ para que la Ec. (1.36) sea finita en $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ —o bien $\mu = \pm 1$. Las funciones asociadas de Legendre cumplen con la relación de ortogonalidad

$$\int_{-1}^1 P_\ell^m(\mu) P_{\ell'}^m(\mu) d\mu = \delta_{\ell,\ell'} \frac{2}{2\ell + 1} \frac{(\ell + m)!}{(\ell - m)!}, \quad (1.40)$$

Asimismo, las funciones asociadas de Legendre se reducen a los polinomios de Legendre cuando $m = 0$, ademas de que las funciones asociadas y los polinomios de Legendre se relacionan mediante la identidad [22]

$$P_\ell^m(\mu) = (1 - \mu^2)^{m/2} \frac{d^m P_\ell(\mu)}{d\mu^m}, \quad (1.41)$$

de donde se deduce que $P_\ell^m(\pm 1) = 0$ para toda m distinta de cero.

Para resolver la Ec. (1.37) se emplea el cambio de variable $\rho = kr$ y se define la función $Z = R\sqrt{\rho}$, por lo que la ecuación radial se reescribe como

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dZ}{d\rho} \right) + \left[\rho^2 - \left(\ell + \frac{1}{2} \right)^2 \right] Z = 0, \quad (1.42)$$

cuyas soluciones son las *funciones esféricas de Bessel* j_ℓ y y_ℓ o cualquier combinación lineal de ellas, por lo que de forma general las soluciones de la Ec. (1.42) son [22]

$$j_\ell(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{\ell+1/2}(\rho), \quad (1.43a) \qquad y_\ell(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{\ell+1/2}(\rho), \quad (1.43b)$$

$$h_\ell^{(1)}(\rho) = j_\ell(\rho) + iy_\ell(\rho), \quad (1.43c) \qquad h_\ell^{(2)}(\rho) = j_\ell(\rho) - iy_\ell(\rho), \quad (1.43d)$$

en donde J_ℓ y Y_ℓ son las *funciones de Bessel del primer y segundo tipo* respectivamente y h_ℓ son las *funciones esféricas de Bessel del tercer tipo*, tambien denominadas como *funciones esféricas de Hankel*⁷.

⁷Todas las funciones esféricas de Bessel z_ℓ —donde z_ℓ es cualquier función de las Ecs. (1.43)— cumplen con las relaciones de recurrencia [22]: $z_{\ell-1}(\rho) + z_{\ell+1}(\rho) = (2\ell+1)z_\ell(\rho)/\rho$ y $(2\ell+1) dz_\ell(\rho)/d\rho = \ell z_{\ell-1}(\rho) - (\ell+1)z_{\ell+1}(\rho)$,

Dado que las soluciones para la ecuación azimutal son las Ecs. (1.38), para la polar la Ec. (1.41) y para la radial las Ecs. (1.43), las funciones generadoras de los armónicos esféricos vectoriales son

$$\psi_{em\ell} = \cos(m\varphi)P_\ell^m(\cos\theta)z_\ell(kr), \quad (1.44a) \quad \psi_{om\ell} = \sin(m\varphi)P_\ell^m(\cos\theta)z_\ell(kr), \quad (1.44b)$$

Al emplear las Ecs. (1.44) en la Ec. (1.28) se obtiene como resultado $\mathbf{M}_{em\ell}$ y $\mathbf{M}_{om\ell}$, dados por las expresiones

Armónicos esféricos vectoriales $\mathbf{M}_{em\ell}$ y $\mathbf{M}_{om\ell}$

$$\mathbf{M}_{em\ell} = -m \sin(m\varphi)z_\ell(kr) \frac{P_\ell^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \hat{\mathbf{e}}_\theta - \cos(m\theta)z_\ell(kr) \frac{dP_\ell^m(\cos\theta)}{d\theta} \hat{\mathbf{e}}_\varphi, \quad (1.45a)$$

$$\mathbf{M}_{om\ell} = m \cos(m\varphi)z_\ell(kr) \frac{P_\ell^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \hat{\mathbf{e}}_\theta - \sin(m\theta)z_\ell(kr) \frac{dP_\ell^m(\cos\theta)}{d\theta} \hat{\mathbf{e}}_\varphi. \quad (1.45b)$$

Para el cálculo $\mathbf{N}_{em\ell}$ y $\mathbf{N}_{om\ell}$ se sustituyen las Ecs. (1.45a) y (1.45b) en la Ec. (1.30). Para simplificar las expresiones de las componentes radiales de $\mathbf{N}_{em\ell}$ y $\mathbf{N}_{om\ell}$, se agrupan los términos que dependen de φ y kr y, dado que las funciones asociadas de Legendre cumplen con la relación

$$-\ell(\ell+1)P_\ell^m(\cos\theta) = \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{dP_\ell^m(\cos\theta)}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} P_\ell^m(\cos\theta),$$

que es una consecuencia de la Ec. (1.36), las expresiones de $\mathbf{N}_{em\ell}$ y $\mathbf{N}_{om\ell}$ son

Armónicos esféricos vectoriales $\mathbf{N}_{em\ell}$ y $\mathbf{N}_{om\ell}$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{em\ell} &= \cos(m\varphi) \frac{z_\ell(kr)}{kr} \ell(\ell+1)P_\ell^m(\cos\theta) \hat{\mathbf{e}}_r \\ &+ \cos(m\varphi) \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [kr z_\ell(kr)] \frac{dP_\ell^m(\cos\theta)}{d\theta} \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ &- m \sin(m\varphi) \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [kr z_\ell(kr)] \frac{P_\ell^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \hat{\mathbf{e}}_\varphi, \end{aligned} \quad (1.45c)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{om\ell} &= \sin(m\varphi) \frac{z_\ell(kr)}{kr} \ell(\ell+1)P_\ell^m(\cos\theta) \hat{\mathbf{e}}_r \\ &+ \sin(m\varphi) \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [kr z_\ell(kr)] \frac{dP_\ell^m(\cos\theta)}{d\theta} \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ &+ m \cos(m\varphi) \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [kr z_\ell(kr)] \frac{P_\ell^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \hat{\mathbf{e}}_\varphi. \end{aligned} \quad (1.45d)$$

Los armónicos esféricos vectoriales son solución a la ecuación de Helmholtz, por lo que cualquier solución de los campos EM puede escribirse como una serie infinita en términos de las Ecs. (1.45). Para resolver el problema de los campos EMs esparcidos por una partícula esférica, esto es, determinar las componentes de la matriz de esparcimiento \mathbb{S} de la Ec. (1.25), se expande una onda plana \mathbf{E}^i en la base de los armónicos esféricos vectoriales. Para esto, se emplean sus condiciones de ortogonalidad, calculadas a partir de la relaciones de ortogonalidad de las Ecs. (1.38) y (1.40), dando como resultado que los armónicos esféricos vectoriales son ortogonales cuando tienen paridad distinta y cuando se realiza el producto interior entre \mathbf{M} y \mathbf{N} , es decir

con $j_0(\rho) = \sin\rho/\rho$ y $j_1(\rho) = \sin\rho/\rho^2 - \cos\rho/\rho$, $y_0(\rho) = -\cos\rho/\rho$ y $y_1(\rho) = -\cos\rho/\rho^2 - \sin\rho/\rho$.

1. TEORÍA

$$\langle \mathbf{M}_{em\ell}, \mathbf{M}_{om'\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = \langle \mathbf{N}_{em\ell}, \mathbf{N}_{om'\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = 0 \quad \forall m, m', \ell, \ell', \quad (1.46)$$

$$\langle \mathbf{M}_{om\ell}, \mathbf{N}_{em'\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = \langle \mathbf{M}_{om\ell}, \mathbf{N}_{om'\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = \langle \mathbf{M}_{em\ell}, \mathbf{N}_{em'\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = 0 \quad \forall m, m', \ell, \ell', \quad (1.47)$$

$$\langle \mathbf{M}_{em\ell}, \mathbf{N}_{om\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = \langle \mathbf{M}_{om\ell}, \mathbf{N}_{em\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = 0 \quad \forall \ell, \ell' m, \quad (1.48)$$

en donde se definió el producto interior $\langle \mathbf{A}, \mathbf{B} \rangle_{\theta,\varphi}$ como

$$\langle \mathbf{A}, \mathbf{B} \rangle_{\theta,\varphi} \equiv \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \sin \theta d\theta d\varphi.$$

De igual manera, cuando se realiza el producto interior con elementos de los armónicos esféricos vectoriales de la misma paridad, y considerando las combinaciones de $\langle \mathbf{M}, \mathbf{M} \rangle$ y $\langle \mathbf{N}, \mathbf{N} \rangle$ se obtienen las relaciones

$$\langle \mathbf{M}_{em\ell}, \mathbf{M}_{em\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = \langle \mathbf{M}_{om\ell}, \mathbf{M}_{om\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = \delta_{\ell,\ell'} \pi z_\ell(\rho)^2 \frac{\ell(\ell+1)}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \quad \forall \ell, \ell', m, \quad (1.49)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{N}_{em\ell}, \mathbf{N}_{em\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} &= \langle \mathbf{N}_{om\ell}, \mathbf{N}_{om\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} \\ &= \delta_{\ell,\ell'} \pi \frac{\ell(\ell+1)}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \left\{ \left[\frac{z_\ell(\rho)}{\rho} \right]^2 \ell(\ell+1) + \left[\frac{1}{\rho} \frac{d[\rho z_\ell(\rho)]}{d\rho} \right]^2 \right\} \quad \forall \ell, \ell', m. \end{aligned} \quad (1.50)$$

Al considerar una onda plana con longitud de onda λ , polarizada en la dirección x , y caracterizada por el campo eléctrico \mathbf{E}^i propagándose en la dirección z en una matriz con índice de refracción $n_m = \sqrt{\epsilon_m \mu_m / \epsilon_0 \mu_0}$ (ver Fig. 1.7), en la base de los vectores ortonormales polares canónicos, así como en la base de los armónicos esféricos vectoriales [Ecs. (1.45)] es

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^i &= E_0 e^{ik_m r \cos \theta} (\sin \theta \cos \varphi \hat{\mathbf{e}}_r + \cos \theta \cos \varphi \hat{\mathbf{e}}_\theta - \sin \varphi \hat{\mathbf{e}}_\varphi) \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{\ell=m}^{\infty} [B_{em\ell} \mathbf{M}_{em\ell} + B_{om\ell} \mathbf{M}_{om\ell} + A_{em\ell} \mathbf{N}_{em\ell} + A_{om\ell} \mathbf{N}_{om\ell}], \end{aligned}$$

donde se omite la dependencia temporal $e^{-i\omega t}$, E_0 es la magnitud del campo eléctrico, $k_m = 2\pi n_m / \lambda$ es el número de onda, y $B_{em\ell}$, $B_{om\ell}$, $A_{em\ell}$ y $A_{om\ell}$ son los coeficientes en la expansión de armónicos esféricos vectoriales de la onda plana, que se determinan a partir de las Ecs. (1.50) y (1.49). Dado que en la componente radial de la onda plana en la base canónica es proporcional a $\cos \varphi$, se sigue que $m = 1$ al comparar con las expresiones de $\mathbf{N}_{em\ell}$ [Ec. (1.45c)] y $\mathbf{N}_{om\ell}$ [Ec. (1.45d)] —únicos elementos con componente radial—, y además que $A_{om\ell} = 0$ pues $\mathbf{N}_{om\ell}$ es proporcional a $\sin \varphi$ en la componente radial. Asimismo, por la dependencia con $\sin \varphi$ en la componente $\hat{\mathbf{e}}_\varphi$, $B_{em\ell} = 0$ pues $\mathbf{M}_{em\ell}$ es proporcional a $\cos \varphi$ en dicha entrada. Puesto que la onda plana es finita en todo el espacio, se escoge $z_\ell = j_\ell$, denotado en los armónicos esféricos vectoriales con el superíndice (1). Entonces, la onda plana en la base de los armónicos esféricos vectoriales se escribe como

$$\mathbf{E}^i = \sum_{\ell=1}^{\infty} \left[B_{o1\ell} \mathbf{M}_{o1\ell}^{(1)} + A_{e1\ell} \mathbf{N}_{e1\ell}^{(1)} \right],$$

con $B_{o1\ell} = \langle \mathbf{E}^i, \mathbf{M}_{o1\ell}^{(1)} \rangle_{\theta,\varphi} / \langle \mathbf{M}_{o1\ell}^{(1)}, \mathbf{M}_{o1\ell}^{(1)} \rangle_{\theta,\varphi}$ y $A_{e1\ell} = \langle \mathbf{E}^i, \mathbf{N}_{e1\ell}^{(1)} \rangle_{\theta,\varphi} / \langle \mathbf{N}_{e1\ell}^{(1)}, \mathbf{N}_{e1\ell}^{(1)} \rangle_{\theta,\varphi}$. Al emplear las

Ecs. (1.49) y (1.50) con $m = 1$, y las condiciones de ortogonalidad de los armónicos esféricos vectoriales, y la Ley de Faraday-Lenz [Ec. (1.26c)] se calcula la expresión de los campos EMs de la onda plana incidente en una base esférica, dada por

$$\mathbf{E}^i = \sum_{\ell=1}^{\infty} E_{\ell} \left(\mathbf{M}_{o1\ell}^{(1)} - i \mathbf{N}_{e1\ell}^{(1)} \right), \quad (1.51a)$$

$$\mathbf{H}^i = \frac{-k_m}{\omega \mu_m} \sum_{\ell=1}^{\infty} E_{\ell} \left(\mathbf{M}_{e1\ell}^{(1)} + i \mathbf{N}_{o1\ell}^{(1)} \right), \quad (1.51b)$$

con $E_{\ell} = E_0 i^{\ell} (2\ell + 1)/[\ell(\ell + 1)]$.

Para calcular los campos EMs esparcidos (\mathbf{E}^s , \mathbf{H}^s) y los campos EMs dentro de la partícula esférica (\mathbf{E}^p , \mathbf{H}^p), se emplean las condiciones a la frontera de los campos EMs en una interfaz arbitraria [Ecs. (1.7)], en donde la componente paralela a la interfaz es continua. Es decir

$$(\mathbf{E}^i + \mathbf{E}^s - \mathbf{E}^p) \times \hat{\mathbf{e}}_r = (\mathbf{H}^i + \mathbf{H}^s - \mathbf{H}^p) \times \hat{\mathbf{e}}_r = \mathbf{0}. \quad (1.52)$$

De las Ecs. (1.51) y de las condiciones a la frontera [Ec. (1.52)], se deduce que en la expansión de los campos EMs esparcidos, y los internos, los coeficientes para $m \neq 1$ son nulos. Los campos EMs dentro de la partícula (\mathbf{E}^p , \mathbf{H}^p) son finitos en la esfera, por lo que se emplea como solución a la ecuación de onda las funciones $j_{\ell}(k_p r)$, con $k_p = 2\pi n_p / \lambda$ el número de onda dentro de la esfera. Las expresiones para los campos EMs son

$$\mathbf{E}^p = \sum_{\ell=1}^{\infty} E_{\ell} \left(c_{\ell} \mathbf{M}_{o1\ell}^{(1)} - id_{\ell} \mathbf{N}_{e1\ell}^{(1)} \right), \quad (1.53a)$$

$$\mathbf{H}^p = \frac{-k_p}{\omega \mu_p} \sum_{\ell=1}^{\infty} E_{\ell} \left(d_{\ell} \mathbf{M}_{e1\ell}^{(1)} + ic_{\ell} \mathbf{N}_{o1\ell}^{(1)} \right), \quad (1.53b)$$

Para los campos esparcidos (\mathbf{E}^s , \mathbf{H}^s) las funciones j_{ℓ} y y_{ℓ} no tienen puntos indeterminados, por lo que se emplean las funciones esféricas de Hankel $h_{\ell}^{(1)}$ y $h_{\ell}^{(2)}$, que en su límite asintótico ($\ell^2 \ll kr$), son [12]

$$h_{\ell}^{(1)}(k_m r) \approx -i^{\ell} \frac{e^{ik_m r}}{ik_m r}, \quad h_{\ell}^{(2)}(k_m r) \approx -i^{\ell} \frac{e^{-ik_m r}}{ik_m r},$$

por lo que $h_{\ell}^{(1)}$ corresponde a una onda esférica saliente, y $h_{\ell}^{(2)}$ una entrante. Dado que el campo esparcido es una onda saliente, se emplea $h_{\ell}^{(1)}$ como solución radial a la función generadora de los armónicos esféricos vectoriales. Entonces, los campos EMs esparcidos (\mathbf{E}^s , \mathbf{H}^s) son

$$\mathbf{E}^s = \sum_{\ell=1}^{\infty} E_{\ell} \left(ia_{\ell} \mathbf{N}_{e1\ell}^{(3)} - b_{\ell} \mathbf{M}_{o1\ell}^{(3)} \right), \quad (1.54a)$$

$$\mathbf{H}^s = \frac{k}{\omega \mu} \sum_{\ell=1}^{\infty} E_{\ell} \left(ib_{\ell} \mathbf{N}_{o1\ell}^{(3)} + a_{\ell} \mathbf{M}_{e1\ell}^{(3)} \right), \quad (1.54b)$$

en donde se denota mediante el superíndice (3) que se emplea $h_{\ell}^{(1)}$ para la solución radial. Como los campos EMs de la onda plana incidente, los campos EMs esparcidos y los campos EMs dentro de la partícula cumplen con $m = 1$, se definen las funciones π_{ℓ} y τ_{ℓ} como

$$\pi_{\ell}(\cos \theta) = \frac{P_{\ell}^1(\cos \theta)}{\sin \theta}, \quad (1.55a)$$

$$\tau_{\ell}(\cos \theta) = \frac{dP_{\ell}^1(\cos \theta)}{d\theta}, \quad (1.55b)$$

para expresar la dependencia angular polar en los armónicos esféricos vectoriales [Ecs. (1.45)]. Las relaciones de recurrencia de las funciones asociadas de Legendre [22] permiten expresar a π_{ℓ}

1. TEORÍA

y τ_ℓ como [12]

$$\pi_\ell(\mu) = \frac{2\ell - 1}{\ell - 1} \mu \pi_{\ell-1}(\mu) - \frac{\ell}{\ell - 1} \pi_{\ell-2}(\mu), \quad \tau_\ell(\mu) = \ell \mu \pi_\ell(\mu) - (\ell + 1) \pi_{\ell-1}(\mu),$$

en donde se empleó el cambio de variable $\mu = \cos \theta$ y se define $\pi_0 = 0$ y $\pi_1 = 1$. Las funciones π_ℓ y τ_ℓ son funciones pares e impares, respectivamente, y a pesar de no ser ortogonales, sí lo son la suma aritmética de ellas, es decir [12]

$$\int_{-1}^1 [\tau_\ell(\mu) \pm \pi_\ell(\mu)][\tau_{\ell'}(\mu) \pm \pi_{\ell'}(\mu)] = 0, \quad \ell \neq \ell'. \quad (1.56)$$

Para determinar los coeficientes a_ℓ, b_ℓ, c_ℓ y d_ℓ de las Ecs. (1.53) y (1.54) se emplean las condiciones a la frontera [Ec. (1.52)], por lo que se deben de satisfacer las ecuaciones

$$\begin{aligned} E_\theta^i + E_\theta^s &= E_\theta^p, & E_\varphi^i + E_\varphi^s &= E_\varphi^p, \\ H_\theta^i + H_\theta^s &= H_\theta^p, & H_\varphi^i + H_\varphi^s &= H_\varphi^p, \end{aligned}$$

en $r = a$, que es la superficie de la partícula esférica. Al emplear la ortogonalidad de las funciones $\sin \varphi$ y $\cos \varphi$ [Ec. (1.56)], rescribir los armónicos esféricos vectoriales [Ecs. (1.45)] en términos de π_ℓ y τ_ℓ y emplear la ortogonalidad de $\tau_\ell \pm \pi_\ell$ [Ec. (1.56)], junto con las expresiones de los campos EMs de la onda plana incidente [Ecs. (1.51)], de los campos EMs dentro de la partícula [Ecs. (1.53)] y los campos EMs esparcidos [Ecs. (1.54)] se obtiene el sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} j_\ell(Nx)c_\ell + h_\ell^{(1)}(x)b_\ell &= j_\ell(x), \\ \mu_m[Nj_\ell(Nx)]'c_\ell + \mu_p[xh_\ell^{(1)}(x)]'b_\ell &= \mu_p[xj_\ell(x)]', \\ \mu_m N j_\ell(Nx)d_\ell + \mu_p h_\ell^{(1)}(x)a_\ell &= \mu_p j_\ell(x), \\ [Nj_\ell(Nx)]'d_\ell + N[xh_\ell^{(1)}(x)]'a_\ell &= N[xj_\ell(x)]', \end{aligned}$$

en donde ' denota la derivada respecto al argumento de las funciones de Bessel, $x = k_m a = 2\pi n_m a / \lambda$ es el parámetro de tamaño y $N = n_p/n_m$ es el índice de refracción relativo entre la partícula y la matriz. Al determinar los coeficientes a_ℓ y b_ℓ , se obtiene una expresión analítica para los campos EMs esparcidos, por lo que es posible determinar las componentes de la matriz de esparcimiento \mathbb{S} en la Ec. (1.25). La solución para los coeficientes a_ℓ y b_ℓ , los coeficientes de

los campo EMs esparcidos⁸, son

$$a_\ell = \frac{\mu_m N^2 j_\ell(Nx)[xj_\ell(x)]' - \mu_p j_\ell(x)[Nxj_\ell(x)]'}{\mu_m N^2 j_\ell(Nx)[xh_\ell^{(1)}(x)]' - \mu_p h_\ell^{(1)}(x)[Nxj_\ell(Nx)]'}, \quad (1.57a)$$

$$b_\ell = \frac{\mu_p N j_\ell(Nx)[xj_\ell(x)]' - \mu_m j_\ell(x)[Nxj_\ell(x)]'}{\mu_p j_\ell(Nx)[xh_\ell^{(1)}(x)]' - \mu_m h_\ell^{(1)}(x)[Nxj_\ell(Nx)]'}, \quad (1.57b)$$

sin embargo, para el caso en el que la partícula esférica no es magnética, $n_p = \sqrt{\varepsilon_p/\varepsilon_0}$, y tampoco lo es la matriz $n_m = \sqrt{\varepsilon_m/\varepsilon_0}$, las Ecs. (1.57) se reescriben como

Coefficientes de Mie

$$a_\ell = \frac{N\psi_\ell(Nx)\psi'_\ell(x) - \psi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx)}{N\psi_\ell(Nx)\xi'_\ell(x) - \xi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx)}, \quad (1.58a)$$

$$b_\ell = \frac{\psi_\ell(Nx)\psi'_\ell(x) - N\psi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx)}{\psi_\ell(Nx)\xi'_\ell(x) - N\xi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx)}, \quad (1.58b)$$

en donde $\psi_\ell(\rho) = \rho j_\ell(\rho)$ y $\xi_\ell(\rho) = \rho h_\ell^{(1)}(\rho)$ son las funciones de Riccati-Bessel [12, 22] y los términos ψ'_ℓ y ξ'_ℓ denotan las derivadas de las funciones respecto a su argumento. Los armónicos esféricos vectoriales representan una expansión multipolar del campo eléctrico esparcido por una partícula esférica y los coeficientes de Mie [Ec. (1.58)] modulan la contribución al campo total esparcido de cada término: a_ℓ , los multipolos eléctricos; b_ℓ , los magnéticos [23]. En la Fig. 1.8 se muestran la contribuciones multipolares del campo eléctrico esparcido⁹ \mathbf{E}^s [Ec. (1.54a)], considerando únicamente las componentes transversal a una superficie esférica y concéntrica a la partícula esparcidora.

Los campos EMs esparcidos [Ecs. (1.54)] fueron calculados al considerar una onda plana incidente \mathbf{E}^i polarizada en la dirección x sin embargo, debido a la simetría de la esfera, una onda plana polarizada en la dirección y se describe mediante la transformación $\varphi \rightarrow \varphi + \pi/2$, por lo que los campos EMs esparcidos y dentro de la esfera se calculan mediante el mismo procedimiento [12]. Entonces, cualquier cantidad relacionada con la absorción y esparcimiento de una esfera se calcula únicamente mediante los coeficientes de Mie [Ecs. (1.58)]. En particular, para determinar la matriz de esparcimiento \mathbb{S} se relaciona el campo eléctrico esparcido en el límite de campo lejano, en donde al emplear las funciones de Riccati-Bessel, y sus derivadas, en el límite asintótico¹⁰ $\ell^2 \ll kr$, las componentes radiales de los campos EMs decaen como $(kr)^{-2}$, por lo que es despreciable. Al escribir los armónicos esféricos [Ecs. (1.45)] en términos de π_ℓ , τ_ℓ y las funciones de Riccati-Bessel ψ y ξ en el límite asintótico despreciando los términos proporcionales a $(kr)^{-1}$, el campo eléctrico esparcido en la componente paralela y perpendicular

⁸Las expresiones de los coeficientes para los campos EMs dentro de la partícula esférica [Ecs. (1.53)] son

$$c_\ell = \frac{\mu_p j_\ell(x)[xh_\ell^{(1)}(x)]' - \mu_p h_\ell^{(1)}(x)[xj_\ell(x)]'}{\mu_p j_\ell(Nx)[xh_\ell^{(1)}(x)]' - \mu_m h_\ell^{(1)}(x)[Nxj_\ell(Nx)]'}, \quad d_\ell = \frac{\mu_p N j_\ell(x)[xh_\ell^{(1)}(x)]' - \mu_p N h_\ell^{(1)}(x)[xj_\ell(x)]'}{\mu_m N^2 j_\ell(Nx)[xh_\ell^{(1)}(x)]' - \mu_p h_\ell^{(1)}(x)[Nxj_\ell(Nx)]'},$$

⁹En el artículo original de Mie (ref. [19]) se les denomina a las contribuciones multipolares como ondas parciales.

¹⁰En el límite $\ell^2 \ll \rho$, se cumple que $h_\ell^{(1)}(\rho) \approx (-i)^\ell e^{i\rho}/i\rho$ y $dh_\ell^{(1)}/d\rho = (-i)^\ell e^{i\rho}/\rho$. Por lo tanto, $\xi(\rho) \approx (-i)^\ell e^{i\rho}/i$ y $d\xi/d\rho = (-i)^\ell e^{i\rho}(1/i\rho + 1)$.

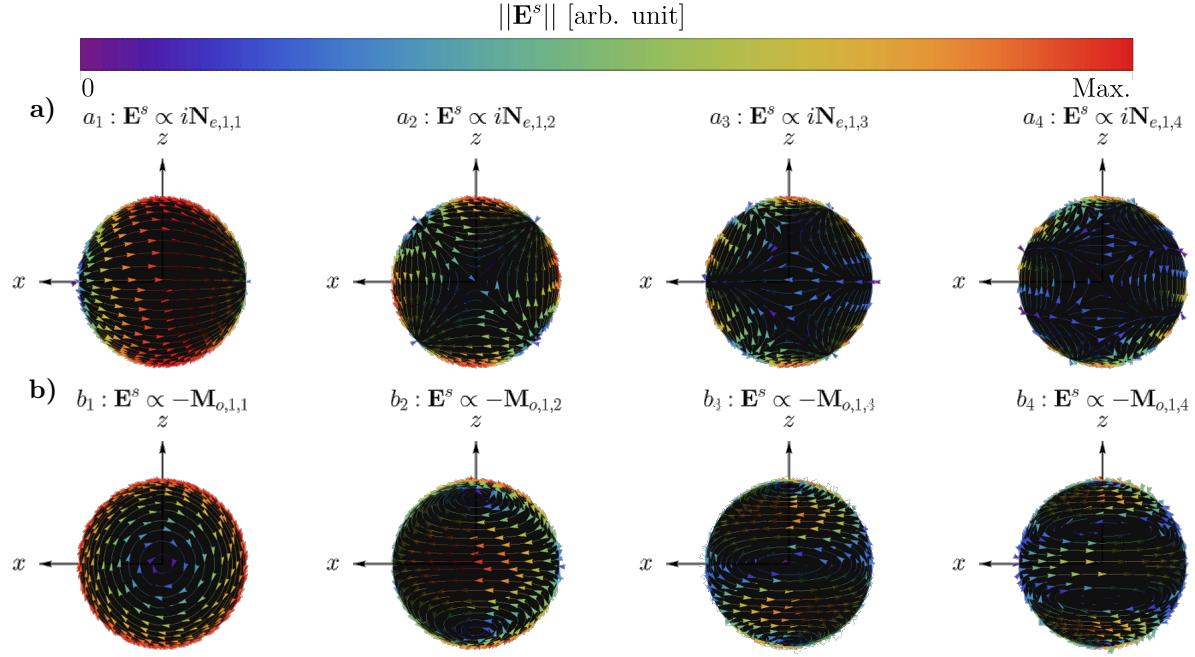


Fig. 1.8: Contribuciones multipolares **a)** eléctricas a_ℓ y **b)** magnéticas b_ℓ de orden $\ell = 1, 2, 3$ y 4 del campo esparcido \mathbf{E}^s por una partícula esférica, evaluadas en una superficie matemática esférica y concéntrica a la partícula que radia los campos EMs, en donde el plano de la página corresponde al plano de oscilación del campo eléctrico incidente \mathbf{E}^i . En las gráficas presentadas, el color rojo corresponde a los valores máximos del campo eléctrico, mientras que los rojos son los puntos menos intensos, donde se presentan los nodos en la superficie esférica.

al plano de esparcimiento (ver Fig. 1.6) es

$$E_\theta^s \hat{\mathbf{e}}_\parallel^s = \frac{\cos \varphi}{kr} \sum_{\ell=0}^{\infty} E_0 i^\ell \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} (i a_\ell \xi'_\ell \tau_\ell - b_\ell \xi_\ell \pi_\ell) \hat{\mathbf{e}}_\theta \approx E_0 \cos \varphi \frac{e^{ikr}}{-ikr} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} (a_\ell \tau_\ell + b_\ell \pi_\ell) \hat{\mathbf{e}}_\theta$$

$$E_\varphi^s \hat{\mathbf{e}}_\perp^s = \frac{\sin \varphi}{kr} \sum_{\ell=0}^{\infty} E_0 i^\ell \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} (-i a_\ell \xi'_\ell \pi_\ell + b_\ell \xi_\ell \tau_\ell) \hat{\mathbf{e}}_\varphi \approx E_0 \sin \varphi \frac{e^{ikr}}{-ikr} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} (a_\ell \pi_\ell + b_\ell \tau_\ell) (-\hat{\mathbf{e}}_\varphi)$$

donde $\hat{\mathbf{e}}_\parallel^s = \hat{\mathbf{e}}_\theta$ y $\hat{\mathbf{e}}_\perp^s = -\hat{\mathbf{e}}_\varphi$. Al emplear la Ec. (1.22) para reescribir a la onda plana incidente \mathbf{E}^i [Ec. (1.51a)] en la base de $\{\hat{\mathbf{e}}_\parallel^i, \hat{\mathbf{e}}_\perp^i\}$ [Ec. (1.20)] se determina la forma explícita de la matriz de esparcimiento para una partícula esférica

Matriz de esparcimiento de Mie

$$\begin{pmatrix} E_\parallel^s \\ E_\perp^s \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2(\theta) & 0 \\ 0 & S_1(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_\parallel^i \\ E_\perp^i \end{pmatrix}, \quad (1.59)$$

donde $E_\parallel^i = E_0 \cos \varphi$, $E_\perp^i = E_0 \sin \varphi$ y

$$S_1(\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} (a_\ell \pi_\ell + b_\ell \tau_\ell) \quad (1.60a) \quad S_2(\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} (a_\ell \tau_\ell + b_\ell \pi_\ell) \quad (1.60b)$$

1.3. Respuesta electromagnética de materiales plasmónicos

En el artículo original de Mie [19] se emplea la solución a los campos EMs esparcidos para describir las propiedades ópticas de suspensiones coloidales de partículas esféricas de oro. En sus cálculos, Mie asumió que la respuesta electromagnética del oro en bulto, dada por los datos experimentales de la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$, era válida también para nanopartículas (NPs) cuyo radio fuera un orden de magnitud menor al de la longitud de onda de la luz que ilumina a la NP [20]. A pesar de que la suposición de Mie es válida para los cálculos que publicó [20], en general la respuesta electromagnética de los materiales depende de sus dimensiones y a la nanoescala los efectos de superficie toman relevancia respecto a los de bulto [1], por lo que la función dieléctrica de bulto debe corregirse para NPs. Para corregir la respuesta EM de NPs esféricas de materiales plasmónicos a partir de la función dieléctrica experimental de bulto, se emplea el modelo de Drude-Sommerfeld, el cual describe la función dieléctrica de un material en bulto con electrones de conducción a partir de asumir un gas de electrones libres [24]. Al corregir el modelo de Drude-Sommerfeld considerando los efectos de superficie de la NP e introducir esta corrección en los datos experimentales del bulto se construye una función dieléctrica apta para NPs y el cálculo de sus propiedades ópticas mediante la solución de Mie.

Para corregir la respuesta EM en bulto de materiales plasmónicos, se asume que su función dieléctrica corresponde a la suma de la respuesta de la interacción de la radiación EM con los electrones de conducción del material $\varepsilon^{inter}(\omega)$, correspondiente a las transiciones electrónicas interbanda, y con los electrones ligados $\varepsilon^{intra}(\omega)$, correspondientes a las transiciones electrónicas intrabanda [25], es decir

$$\varepsilon_{exp}^B(\omega) = \varepsilon^{inter}(\omega) + \varepsilon^{intra}(\omega),$$

en donde $\varepsilon_{exp}^B(\omega)$ es la función dieléctrica de bulto que puede ser medida de forma experimental [13]. Para describir la contribución de los electrones de conducción en la respuesta EM del material $\varepsilon^{inter}(\omega)$ se emplea el modelo de Drude-Sommerfeld que, desde un enfoque clásico, es la solución a la ecuación de movimiento de los electrones libres en un material ante la presencia de un campo eléctrico externo oscilante [24]. El efecto de un campo eléctrico externo \mathbf{E} sobre los electrones libres de un material es un cambio de su posición, por lo que aparecen momentos dipolares $\mathbf{p} = q_e \mathbf{r}$; con q_e , la carga del electrón y \mathbf{r} , su desplazamiento. El efecto neto en el material es una polarización $\mathbf{P} = n_v \mathbf{p}$, donde n_v es la densidad volumétrica electrónica [3]. La respuesta óptica del material dada por el modelo de Drude-Sommerfeld, caracterizada por la función dieléctrica $\varepsilon_D(\omega)$, depende de \mathbf{E} y \mathbf{P} como

$$\mathbf{P} = n_v q_e \mathbf{r} = \varepsilon_0 \left(\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_0} - 1 \right) \mathbf{E}, \quad (1.61)$$

donde se asume que la polarización ocurre en la dirección del campo eléctrico [3]. Si el material se encuentra ante la presencia de un campo eléctrico oscilante de la forma $\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, la ecuación de movimiento que obedece un electrón libre del material es [23, 24]

$$m_e^* \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = q_e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (1.62)$$

1. TEORÍA

donde m_e^* es la masa efectiva del electrón¹¹ [24] y γ es la constante fenomenológica de amortiguamiento [23], que es el inverso del tiempo promedio entre eventos de colisiones de los electrones [3, 24]. Al multiplicar la Ec. (1.62) por $n_v q_e$, resolverla con el Ansatz $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 e^{-i\omega t}$ y compararla con la Ec. (1.61), se obtiene la función dieléctrica tipo Drude [3, 24]

Modelo de Drude-Sommerfeld

$$\frac{\varepsilon_D(\omega)}{\varepsilon_0} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (1.63)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v e^2}{m_e^* \varepsilon_0}}. \quad (1.64)$$

con ω_p , la frecuencia de plasma. Dado que la constante fenomenológica γ depende de la geometría del material, se emplea en la Ec. (1.63) la constante fenomenológica de bullo γ_∞ dada por [23]

$$\gamma_\infty = \frac{v_F}{L} \quad (1.65)$$

donde v_F es la velocidad de Fermi¹² del material a una temperatura dada y L es el camino libre medio, que representa la distancia promedio que recorren los electrones entre eventos de colisiones [24].

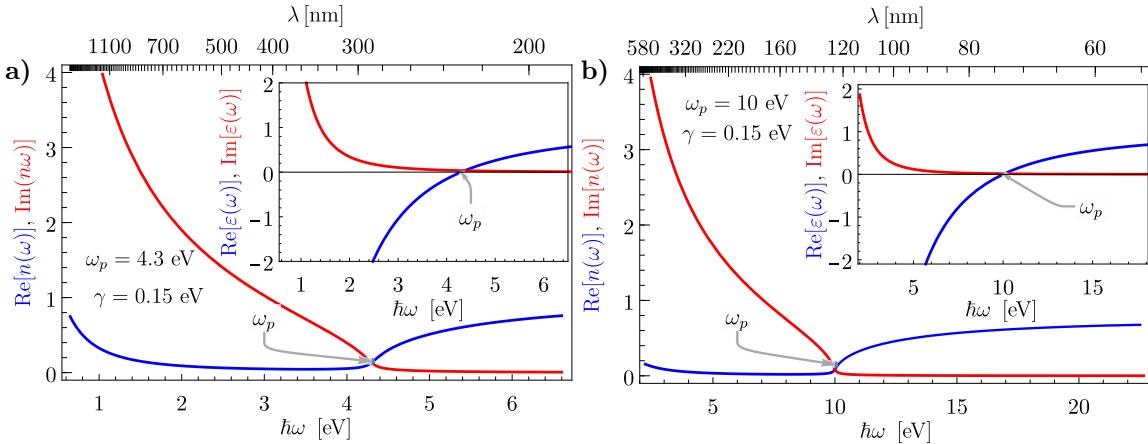


Fig. 1.9: Índice de refracción (gráfica externa) y función dieléctrica (gráfica interna) del modelo de Drude-Sommerfeld para las frecuencias de plasma a) $\omega_p = 4.3$ eV y b) $\omega_p = 10$ eV; ambos casos con $\gamma = 0.15$ eV, como función de la energía. En el marco superior se observa su dependencia en longitud de onda λ .

La frecuencia de plasma ω_p en el modelo de Drude-Sommerfeld delimita regímenes donde el material plasmónico se comporta como un metal o como un dieléctrico [26]. En la Fig. 1.9 se muestran las funciones dieléctricas (gráfica interna) y los índices de refracción (gráfica principal) modelados por una función tipo Drude con $\omega_p = 4.3$ eV [Fig. 1.9a)] y 10 eV [Fig. 1.9b)], y $\gamma = 0.15$ eV. En estas gráficas se observa que $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] < 0$ para $\omega < \omega_p$, por lo que al sustituir el índice de refracción en la expresión de una onda plana propagante se obtiene una onda evanescente, es decir, la onda plana no penetra el material y es reflejada: el material presenta una respuesta

¹¹La masa efectiva es el resultado de la interacción de un electrón con el potencial de la red cristalina que conforma al material, los fonones de la red y con los otros electrones en la red [24].

¹²En un sistema con N electrones, que obedecen el principio de exclusión de Pauli, la energía de Fermi E_F es la máxima ocupada, dada por $E_F = (\hbar^2/2m_e^*)k_F^2$, con k_F , la norma del vector de onda de Fermi [24]. Puesto que la velocidad de Fermi es $v_F = p_F/m_e^* = \hbar k_F/m$ y que para un gas de electrones libres $k_F = (3\pi n_v)^{1/3}$, se obtiene que para metales típicos $v_F \approx 10^{15}$ nm s⁻¹ [24].

metálica. Para $\omega > \omega_p$, se cumple que $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] > 0$ y $\text{Im}[\varepsilon(\omega)] \approx 0$, por lo que el índice de refracción, en dicho régimen, se comporta como el de un material transparente.

1.3.1. Corrección por tamaño para partículas esféricas

Para corregir la función dieléctrica de bullo obtenida mediante métodos experimentales $\varepsilon_B^{exp}(\omega)$ se modifica la constante fenomenológica en el modelo de Drude-Sommerfeld¹³ dado que ésta depende del camino libre medio de los electrones L y debe modificarse cuando el radio de las NPs a es menor a L [23]. Por ejemplo, para metales típicos, como el oro y la plata, a frecuencias del espectro visible y a una temperatura de 273 K, el camino libre medio de los electrones libres para el oro y la plara es de 56 nm y 42 nm, respectivamente¹⁴, por lo que para NPs de oro o plata con radios menores a 60 nm se hace una corrección de la constante fenomenológica para materiales de bullo. La corrección de γ_∞ para una partícula esférica de radio a se calcula al considerar el camino libre medio efectivo de los electrones, proporcional al radio de la partícula, obteniendo así un término de amortiguamiento adicional al de bullo y que es aditivo a éste [23], es decir,

$$\gamma = \gamma_\infty + \gamma_a = v_F \left(\frac{1}{L} + \frac{A}{a} \right).$$

donde A es un parámetro del orden de la unidad [25, 27] y depende de la teoría con la que sea calculado el camino libro medio efectivo [23]. Entonces, para NPs esféricas modeladas por una función dieléctrica tipo Drude [Ec. (1.63)] se emplea la corrección por tamaño de la función dieléctrica dada por

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_B^{exp}(\omega)}{\varepsilon_0} - \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_\infty)} \right) + \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i(\gamma_\infty + v_F A/a)]} \right) \quad (1.66)$$

en donde se resta la contribución del material de bullo a la función dieléctrica experimental $\varepsilon_B^{exp}(\omega)$ y se introduce la función dieléctrica con la corrección $\gamma = \gamma_\infty + \gamma_a$. Para realizar este proceso se debe encontrar los parámetros ω_p y γ_∞ que mejor ajusten al modelo de Drude sin embargo, la función dieléctrica experimental del material $\varepsilon_B^{exp}(\omega)$ depende del método de fabricación de la muestra, del sustrato sobre el que está puesta, además de que los valores de los parámetros de la función dieléctrica tipo Drude cambian de valor según sea el método empleado para su cálculo [29]. Asimismo, la función dieléctrica experimental presenta contribuciones no plasmónicas que no son descritas por Drude apreciables a energías $\hbar\omega$ más altas que las transiciones interbanda, por lo que el ajuste debe realizarse hasta un valor de ω que ya no siga las tendencias del modelo de Drude [27].

Para determinar los parámetros ω_p y γ del modelo de Drude [Ec. (1.63)] se emplea el método propuesto en [27], donde se relaciona $\varepsilon' = \text{Re}[\varepsilon_D(\omega)/\varepsilon_0]$ con $\varepsilon'' = \text{Im}[\varepsilon_D(\omega)/\varepsilon_0]$ a partir

¹³También es posible hacer una corrección de tamaño en la contribución interbanda de la función dieléctrica sin embargo, para los datos experimentales de [13], la corrección para partículas esféricas es apreciable para NPs con radios menores a 2 nm [27].

¹⁴Cálculos a partir de los datos obtenidos de las tablas 1.3 y 2.1 de [28], donde $v_F^{Au} = 1.40 \times 10^{15}$ nm y $v_F^{Ag} = 1.39 \times 10^{15}$ nm.

1. TEORÍA

de dos relaciones lineales. Las partes real e imaginaria de la Ec. (1.63) son

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega^2}{\omega^4 + (\omega\gamma)^2}, \quad (1.67a)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega_p^2(\omega\gamma)}{\omega^4 + (\omega\gamma)^2}. \quad (1.67b)$$

Dado que $1 - \varepsilon' = \omega_p^2 \omega^2 / [\omega^4 + (\omega\gamma)^2]$, al calcular $(1 - \varepsilon')\gamma/\omega$ y sustituir con la Ec. (1.67b) se obtiene que $(1 - \varepsilon')\frac{\gamma}{\omega} = \varepsilon''$, por lo que se cumple la relación

$$\omega\varepsilon'' = \gamma(1 - \varepsilon') \quad (1.68)$$

Asimismo, al calcular la suma del cuadrado de $1 - \varepsilon'$ y el cuadrado de ε'' se obtiene

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2 &= \frac{\omega_p^4 \omega^4}{[\omega^4 + (\omega\gamma)^2]^2} + \frac{\omega_p^4(\omega\gamma)^2}{[\omega^4 + (\omega\gamma)^2]^2} \\ &= \frac{\omega_p^4[\omega^4 + (\omega\gamma)^2]}{[\omega^4 + (\omega\gamma)^2]^2} \\ &= \frac{\omega_p^4}{\omega^4 + (\omega\gamma)^2}, \end{aligned}$$

y al multiplicar ambos lados de la ecuación por ω^2 y sustituir con la Ec. (1.67a) se obtiene

$$\omega^2[(1 - \varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2] = \omega_p^2(1 - \varepsilon'). \quad (1.69)$$

Es decir, al graficar el miembro izquierdo de las Ecs. (1.68) y (1.69) como función de $1 - \varepsilon'$ se obtienen dos funciones lineales sin ordenada al origen por lo que, al emplear los valores experimentales de la función dieléctrica, cuando estos no correspondan a una recta que cruce por el origen, la función dieléctrica deja de describirse por el modelo de Drude. Asimismo, es posible determinar los parámetros ω_p y γ de la función dieléctrica empleando los valores de la parte real y la parte imaginaria de $\varepsilon(\omega)/\varepsilon_0$ es decir, considerando ambas contribuciones.

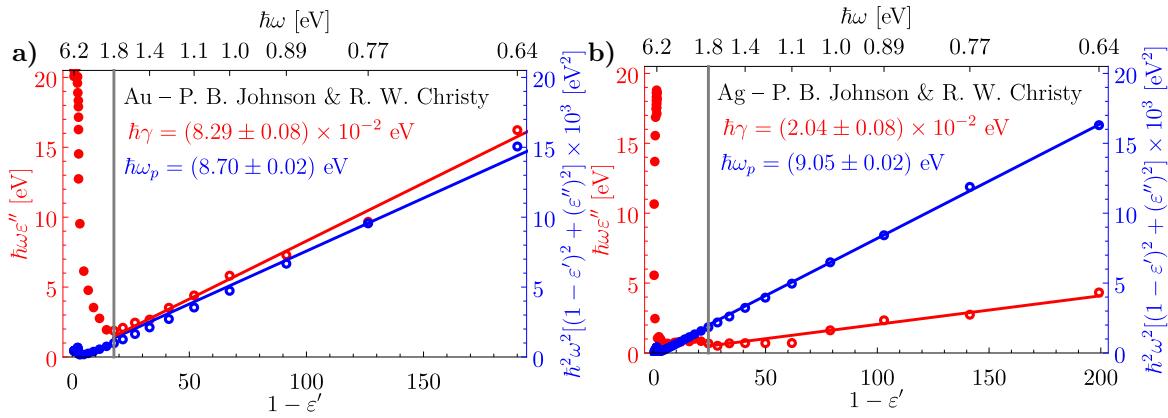


Fig. 1.10: Determinación de los parámetros γ (rojo) y ω_p (azul) mediante las Ecs. (1.68) y (1.69), respectivamente, para los datos experimentales de la función dieléctrica a) del oro y b) la plata obtenidos de [13]; la dependencia en la energía $\hbar\omega$ se muestra en el marco superior. Los círculos corresponden a datos considerados para el ajuste al modelo de Drude-Sommerfeld, mientras que los discos corresponden a los datos de contribuciones no plasmónicas; la división entre ambos regímenes corresponde a la línea vertical gris que para ambos casos se encuentra en $\hbar\omega \approx 1.76$ eV.

En la Fig. 1.10 se muestran las gráficas de las Ecs. (1.68) en rojo y (1.69) en azul, donde se emplearon los datos experimentales para la función dieléctrica del oro [Fig. 1.10a)] y la plata

[1.10b)] obtenido de [13]. Para ambos materiales, el modelo de Drude-Sommerfeld describe los datos experimentales para $\omega < 1.76$ eV (igualdad en la línea vertical gris; los datos considerados para el ajuste se muestran como discos, el resto como círculos). Mediante un ajuste de los datos, se obtuvo que para el oro $\hbar\omega_p = (8.70 \pm 0.02)$ eV y $\hbar\gamma = (8.29 \pm 0.08) \times 10^{-2}$ eV, mientras que para la plata $\hbar\omega_p = (9.05 \pm 0.02)$ eV y $\hbar\gamma = (2.04 \pm 0.08) \times 10^{-2}$ eV.

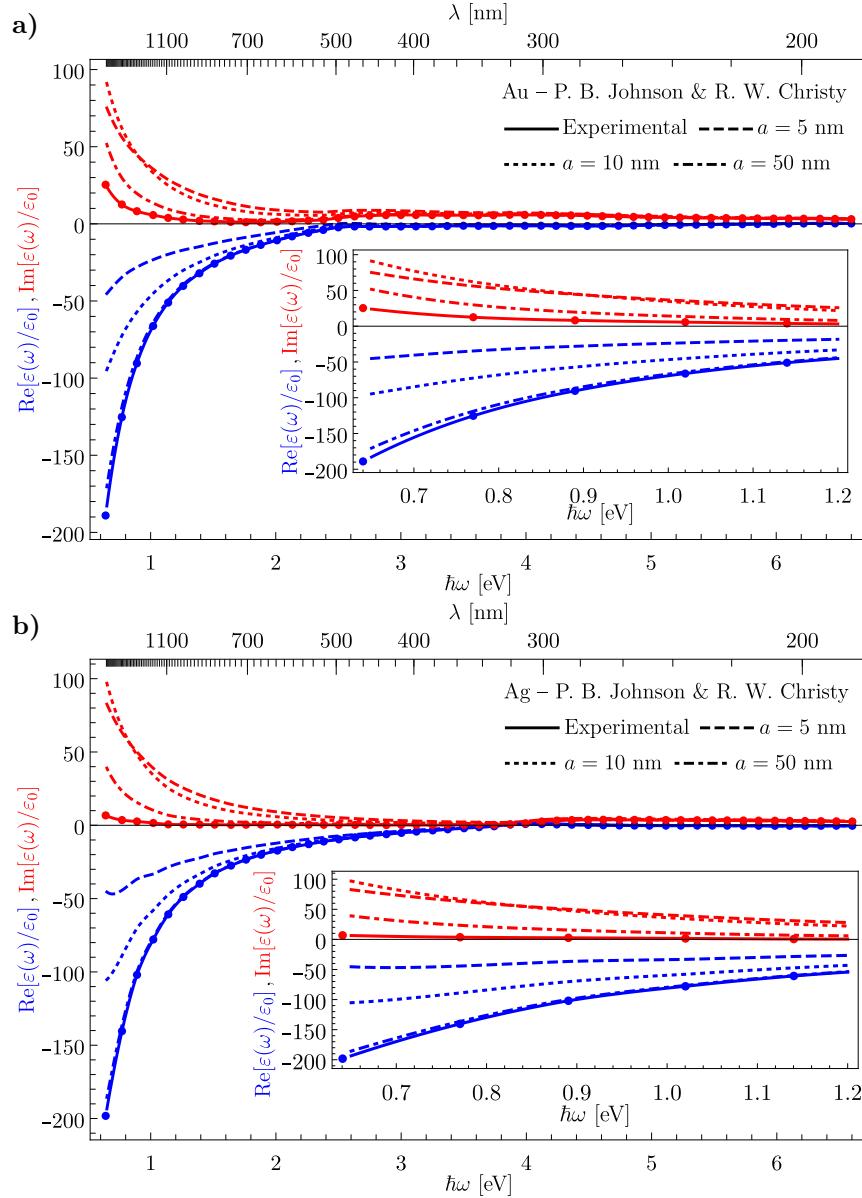


Fig. 1.11: Comparación de la función dieléctrica como función de la energía $\hbar\omega$ para el **a)** oro y **b)** la plata en bulbo (líneas continuas) y para NPs esféricas de radio $a = 5$ nm (líneas discontinuas), $a = 10$ nm (líneas punteadas) y $a = 50$ nm (líneas punto punteadas). La dependencia de la función dieléctrica con la longitud de onda λ se muestra en el marco superior.

En la Fig. 1.11 se muestra la corrección por tamaño de la función dieléctrica del oro [Fig. 1.11a) y la plata [Fig. 1.11b)] para partículas esféricas, considerando $A = 1$ en la Ec. (1.66). Tanto para el oro, como para la plata, la función dieléctrica de bulbo, experimental, corresponde a las líneas continuas (en donde los puntos son los valores experimentales); la función dieléctrica

1. TEORÍA

para NPs esféricas de radio $a = 5$ nm corresponde a las líneas discontinuas; para $a = 10$ nm, líneas punteadas; y para $a = 50$ nm, líneas punto punteadas. Asimismo, para ambos materiales, la función dieléctrica para NPs se asemeja a la de bullo para frecuencias $\omega > 2$ eV sin embargo, para $\omega < 2$ eV, los efectos de tamaño son apreciables y más significativos mientras menor sea el radio de las NPs, como se observa tanto en la parte real (líneas azules) como en la imaginaria (líneas rojas) de la función dieléctrica.

1.3.2. Plasmones

En la deducción de la función dieléctrica del modelo de Drude [Ec. (1.63)] se resolvió la ecuación de movimiento de los electrones libres en un material ante la presencia de un campo eléctrico oscilante en el tiempo. A las oscilaciones colectivas de los electrones libres debido al acoplamiento con la radiación EM se les denominan plasmones, que pueden encontrarse en el bullo, o bien, sobre una superficie [5]. A diferencia del plasmón de volumen, que se encuentra dentro del material [6], las resonancias plasmónicas de superficie (Surface Plasmon Resonances, SPRs) pueden clasificarse en modos propagantes y localizados. Cuando los plasmones se propagan a lo largo de una interfaz plana entre un medio dieléctrico y uno metálico se denomina *plasmón-polaritón de superficie* (Surface Plasmon Polariton, SPP) [6]. Si el plasmón, en cambio, se encuentra en la superficie de una partícula metálica, de tamaño finito, se le conoce como *resonancia de plasmón de superficie localizado* (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) [6].

Para determinar a qué frecuencias se excitan los plasmones de volumen se calcula el rotacional de la ley de Faraday-Lenz y se sustituye con la ley de Ampère-Maxwell, y tras calcular su transformada de Fourier el resultado es [6]

$$\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) - k^2 \mathbf{E} = -\frac{\varepsilon(\omega) \omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \mathbf{E},$$

donde se hace la distinción entre los casos de ondas transversales ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$), de donde se obtiene la relación de dispersión

$$k^2 = \frac{\varepsilon(\omega) \omega^2}{\varepsilon_0 c^2}, \quad (1.5 \text{ bis})$$

y los casos con ondas longitudinales ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = kE$), en donde

$$\varepsilon(\omega) = 0. \quad (1.70)$$

Al sustituir con la función dieléctrica dada por el modelo de Drude-Sommerfeld [Ec. (1.63)] en el límite $\gamma \ll \omega$ en las Ecs. (1.5 bis) y (1.70) se obtiene

Relación de dispersión del plasmón de volumen

$$\omega = \omega_p, \quad (\text{Modo longitudinal}) \quad (1.71\text{a})$$

$$k^2 = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2}, \quad (\text{Modo transversal}) \quad (1.71\text{b})$$

Dado que el plasmón de volumen es un modo longitudinal no puede acoplarse a ondas EMs transversales por lo que sólo puede ser excitado mediante el impacto de partículas [6]. Sin embargo, el SPP sí responde a ondas EM transversales y su caracterización es a través de su relación de dispersión, que puede ser calculada al considerar la geometría presentada en la Fig. 1.12, en donde un haz de luz incide sobre la interfaz entre un medio dieléctrico, con una función dieléctrica $\varepsilon_1(\omega) > 0$ y uno metálico con $\varepsilon_2(\omega)$ que cumpla con $\text{Re}[\varepsilon_2(\omega)] < 0$, que en el modelo de Drude-Sommerfeld [Ec. (1.63)] basta con imponer $\omega < \omega_p$.

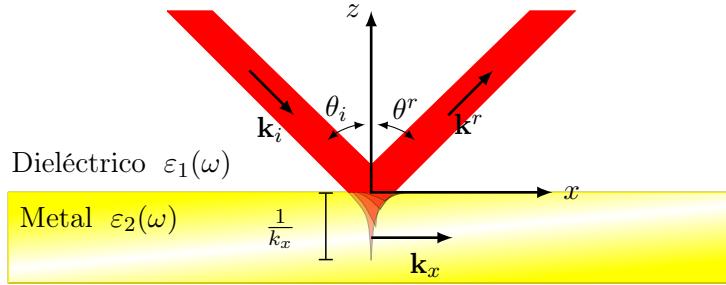


Fig. 1.12: Esquema de la interfaz entre un medio dieléctrico y un medio metálico; ambos homogéneos, lineales e isótropos. Un haz de luz incide en el metal desde el medio dieléctrico. La reflexión es total debido a la naturaleza metálica del material sin embargo, se presenta una onda evanescente que se propaga en dirección paralela a la interfaz.

En la Fig. 1.12 se observa en el medio metálico, $z < 0$, se presenta una onda evanescente que se propaga en la dirección $\hat{\mathbf{e}}_x$, cuya amplitud decrece exponencialmente y cuyo máximo valor $1/k_x$ es la longitud de penetración, con k_x la componente paralela a la interfaz del vector de onda. Los campos EMs de la onda evanescente se proponen como

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(z) e^{ik_x x - \omega t}, \quad (1.72\text{a}) \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(z) e^{ik_x x - \omega t}, \quad (1.72\text{b})$$

Si $z > 0$, entonces $\mathbf{E}(z) = \mathbf{E}_1$, con E_1 la magnitud de del campo eléctrico dentro del dieléctrico, y si $z < 0$, entonces $\mathbf{E}(z) = \mathbf{E}_2$, la magnitud de del campo eléctrico en el medio metálico; la misma distinción se hace para el campo \mathbf{H} y para la función dieléctrica $\varepsilon(z)$. Dado que los campos EMs cumplen con la ecuación de Helmholtz [Ec. (1.27)], al sustituir las expresiones de las Ecs. (1.72), se obtiene

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} + \left[k_0^2 \frac{\varepsilon(z)}{\varepsilon_0} - k_x^2 \right] \mathbf{E} = 0, \quad (1.73\text{a}) \quad \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial z^2} + \left[k_0^2 \frac{\varepsilon(z)}{\varepsilon_0} - k_x^2 \right] \mathbf{H} = 0, \quad (1.73\text{b})$$

en donde $k_0 = \omega/c$. La polarización de la onda plana incidente interviene en la relación de dispersión del SPP, por lo que se calcularán los los campos EMs para las polarizaciones s y p . Se considera, además, que hay homogeneidad en la dirección y y que la única dependencia en la variable x es en el término de propagación, es decir, que $\partial/\partial x \rightarrow ik_x$. Bajo estas consideraciones, al desarrollar la ley de Faraday-Lenz y la ley de Ampère-Maxwell con las expresiones de las Ecs.

1. TEORÍA

(1.72) se obtiene el conjunto de ecuaciones

$$\begin{pmatrix} -\partial E_y / \partial z \\ \partial E_x / \partial z - ik_x E_z \\ ik_x E_y \end{pmatrix} = i\omega\mu_0 \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ h_z \end{pmatrix}, \quad (1.74a)$$

$$\begin{pmatrix} -\partial H_y / \partial z \\ \partial H_x / \partial z - ik_x H_z \\ ik_x H_y \end{pmatrix} = i\omega\varepsilon(z) \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (1.74b)$$

En la configuración de polarización s , las componentes no nulas de los campos EM son E_y , H_z y H_x , por los campos EMs cumplen con las relaciones

$$H_x = \frac{i}{\omega\mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z}, \quad (1.75a)$$

$$H_z = \frac{q}{\omega\mu_0} E_y, \quad (1.75b)$$

además de la Ec. (1.73a) con $\mathbf{E} = E_y \hat{\mathbf{e}}_y$, cuya solución se propone como

$$E_y(z) = \begin{cases} E_1 e^{ik_x x} e^{-k_{1,z} z}, & z > 0, \\ E_2 e^{ik_x x} e^{k_{2,z} z}, & z < 0, \end{cases} \quad (1.76)$$

con $k_{j,z} = k_j \cos \theta_i$ y $k_j = k_0 \sqrt{\varepsilon_j(\omega)/\varepsilon_0}$, con $j = 1, 2$; donde se escribe de forma explícita el comportamiento de decaimiento exponencial en la amplitud y se omite el término $e^{-i\omega t}$ por simplicidad. Se impone que $\text{Re}[\sqrt{\varepsilon_j(\omega)}] > 0$, para que la amplitud de los campos EMs —y por tanto la energía— sea una cantidad acotada. Al calcular el campo \mathbf{H} con las Ecs. (1.75) y (1.76), se obtienen a las expresiones

$$H_x(z) = \begin{cases} -i \frac{E_1}{\omega\mu_0} k_{1,z} e^{ik_x x} e^{-k_{1,z} z}, & z > 0, \\ i \frac{E_2}{\omega\mu_0} k_{2,z} e^{ik_x x} e^{k_{2,z} z}, & z < 0, \end{cases} \quad H_z(z) = \begin{cases} \frac{E_1}{\omega\mu_0} k_x e^{ik_x x} e^{k_{1,z} z} & z > 0, \\ \frac{E_2}{\omega\mu_0} k_x e^{ik_x x} e^{k_{2,z} z} & z < 0. \end{cases}$$

Las condiciones a la frontera de los campos EMs imponen que la componente paralela a la interfaz del campo eléctrico, E_y , y del campo \mathbf{H} , H_z , sean continuas, por lo que $E_1 = E_2$. Adicionalmente, por la continuidad de la componente paralela a la interfaz del campo \mathbf{H} , H_x , se concluye que

$$E_1(k_{1,z} + k_{2,z}) = E_1 k_0 \cos \theta_i \left[\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}} + \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_0}} \right] = 0. \quad (1.77)$$

Por el *Ansatz* propuesto en la Ec. (1.76) se cumple que $\text{Re}[\sqrt{\varepsilon_j(\omega)}]$, por tanto, la Ec. (1.77) se satisface si $E_1 = E_2 = 0$, es decir que no existe un acoplamiento entre los electrones libres del metal en la interfaz plana y la onda EM incidente para polarización s .

El cálculo de la relación de dispersión del SPP cuando incide una onda plana con polarización p es análogo al cálculo con polarización s al intercambiar el campo eléctrico por el campo \mathbf{H} y al intercambiar la permitividad magnética por la función dieléctrica, es decir, $\mathbf{E} \leftrightarrow \mathbf{H}$ y $\varepsilon(z) \leftrightarrow \mu_0$. Al considerar las condiciones de continuidad del campo $\varepsilon(z)\mathbf{E}$ y el campo \mathbf{H} se llega

a la condición

$$\frac{k_{1,z}}{k_{2,z}} = -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}. \quad (1.78)$$

Asimismo, la ecuación de Helmholtz para el campo **H** [Ec. (1.73b)] impone que

$$k_{j,z}^2 = k_x^2 - k_0^2 \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_0}. \quad (1.79)$$

Al elevar al cuadrado la Ec. (1.78), sustituir con la Ec. (1.79), y despejar k_x empleando la identidad de diferencia de cuadrados, se calcula la relación de dispersión del SSP. Adicionalmente, como $k_0^2 \varepsilon_j(\omega) = k_x^2 + k_{j,z}^2$, entonces

Relación de dispersión del SPP

$$k_x^2 = \frac{k_0^2}{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad (1.80a)$$

$$k_{j,z}^2 = \frac{k_0^2}{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon_j^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad (1.80b)$$

con $j = 1$, el medio dieléctrico; y $j = 2$, el medio metálico.

La frecuencia de resonancia ω del SPP se encuentra cuando la Ec. (1.80a) es máxima, es decir, cuando $\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)$ es mínima. Si se emplea el modelo de Drude-Sommerfeld [Ec. (1.63)] en el límite $\gamma \ll \omega$, entonces

Frecuencia de resonancia del SPP

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_1/\varepsilon_0}}. \quad (1.81)$$

La Fig. 1.13 muestra la relación de dispersión como la dependencia de la frecuencia ω como función de la componente paralela del vector de onda k_x respecto a una interfaz entre el vacío ($\varepsilon_1 = \varepsilon_0$) y un material descrito por el modelo de Drude-Sommerfeld [Ec. (1.63)] en el límite $\gamma \ll \omega$ para una onda plana (línea continua negra), para el plasmón de volumen (línea continua roja) y para un SPP (línea continua roja). Las líneas discontinuas roja y azul corresponden a los valores $\omega = \omega_p$ y $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$, respectivamente, que son valores de omega que delimitan el régimen de modos radiativos ($\omega > \omega_p$), donde las dos componentes del vector de onda **k** son cantidades reales, y el régimen de modos ligados ($\omega < \omega_p/\sqrt{2}$), donde k_x es una cantidad real pero la componente del vector de onda perpendicular a la interfaz k_z es una cantidad imaginaria. Las líneas continua negra y discontinua negra corresponden a la relación de dispersión de una onda plana propagándose en el vacío y en un medio con $n = 1.5$, respectivamente.

Dado que la relación dispersión de la onda plana propagándose en el vacío (línea continua negra en la Fig. 1.13) no es igual a la del SPP (línea continua azul) para valores distintos de $k_x = 0$, no es posible excitar al SPP con este tipo de ondas, dado que el momento de la onda plana incidente es menor al del SPP [26]. Sin embargo, es posible complementar el momento faltante para excitar al SPP al emplear un tercer medio (dieléctrico) con un índice de refracción mayor al del dieléctrico que forma la interfaz con el medio metálico donde se excitará el SPP [26]. Experimentalmente es posible excitar al SPP sobre la interfaz formada por una placa metálica con una función dieléctrica $\varepsilon_2(\omega)$ y la matriz dieléctrica donde se encuentra inmersa con $\varepsilon_1(\omega)$ al

1. TEORÍA

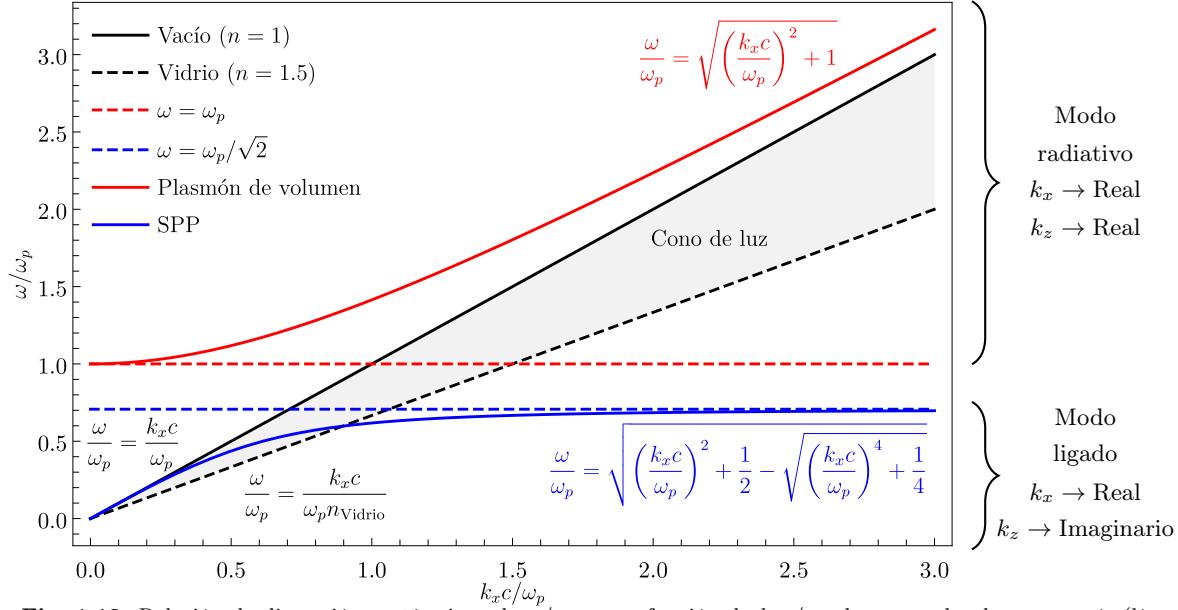


Fig. 1.13: Relación de dispersión en términos de ω/ω_p como función de $k_x c/\omega_p$ de una onda plana en vacío (línea sólida negra), del plasmón de volumen (línea sólida roja) y del SPP (líneas sólidas azules) para materiales con una función dieléctrica tipo Drude en el límite $\gamma \ll \omega$ y sobre una interfaz con el vacío ($\epsilon_1 = \epsilon_0$). El régimen de modos radiativos se encuentra en $\omega_p \leq \omega$ (igualdad denotada por la línea punteada roja), donde k_x y k_z son cantidades reales; el régimen de modos ligados se encuentra en $\omega \leq \omega_p/\sqrt{2}$ (igualdad denotada por la línea punteada azul), donde k_x es una cantidad real pero k_z es una cantidad imaginaria. Para excitar a SPP es necesario cambiar el índice de refracción de la matriz, por ejemplo empleando un prisma para obtener una onda plana viajando en vidrio (línea punteada negra); la región sombreada delimita las frecuencias a las que el SPP puede excitarse.

emplear una configuración de reflexión total atenuada (Attenuated Total Reflexión, ATR) [7], en donde una onda evanescente interactúa con un objeto [15], como puede ser una segunda interfaz o bien, NPs soportadas sobre el sustrato. En la Fig. 1.14 se muestra una configuración en ATR al colocar la placa metálica inmersa en un dieléctrico sobre un sustrato cuya función dieléctrica $\epsilon_3(\omega)$ cumpla con $\epsilon_3(\omega) > \epsilon_1(\omega)$. Cuando un haz de luz incide la interfaz entre la placa metálica y el sustrato, se produce una onda evanescente que se propaga en la dirección $\mathbf{k}_x = k_x \hat{\mathbf{e}}_x$ y si la longitud de penetración $1/k_x$ es mayor a la altura de la placa metálica, ésta penetra la interfaz entre la matriz y la placa que permite excitar al SPP sobre esta interfaz [26].

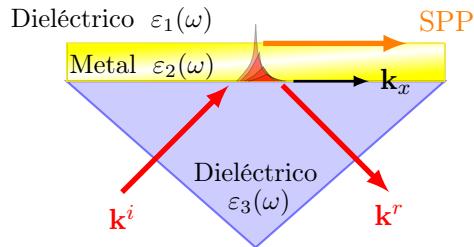


Fig. 1.14: Esquema de la configuración ATR para una placa metálica con una función dieléctrica $\epsilon_2(\omega)$ inmersa en una matriz dieléctrica con $\epsilon_1(\omega)$ y sobre un prisma dieléctrico con $\epsilon_3(\omega) > \epsilon_1(\omega)$. Cuando un haz de luz con polarización p incide sobre la interfaz entre el prisma y la placa de metal se produce una onda evanescente propagante en la dirección $\mathbf{k}_x = k_x \hat{\mathbf{e}}_x$; si la longitud de penetración $1/k_x$ es mayor a la altura de la placa metálica, es posible excitar al SPP sobre la interfaz entre el medio metálico y el vacío, como se observa en la Fig. 1.13 con el cruce la línea discontinua negra (onda plana viajando en un dieléctrico con $n = 1.5$) y la línea continua azul (SPP propagándose en la interfaz entre el vacío y un material descrito por el modelo de Drude-Sommerfeld con $\gamma \ll \omega$).

El SPP es un acoplamiento de los electrones libres sobre la interfaz entre un dieléctrico y

un material metálico y es una solución a las ecuaciones de Maxwell que se propaga a través de la interfaz plana que se considera infinita. Cuando la interfaz tiene una área finita, como sucede con las NPs esféricas, el resultado no es una onda propagante, sino

El campo esparcido [Ec. (??)] está en términos de los coeficientes a_ℓ y b_ℓ [Ecs. (1.58)], que dependen, entre otros parámetros, del índice de refracción de la partícula. De la Ec. (??) se observa que, para un multipolo ℓ fijo, la contribución del campo eléctrico es máxima cuando el denominador de los coeficientes de Mie es mínimo [3]. Si se considera que la respuesta óptica de la partícula es $\varepsilon_p(\omega) = n_p^2(\omega)$, y se fijan los parámetros a , n_m y λ , entonces a la frecuencia $\omega_\ell = c(2\pi/\lambda_\ell)$, donde el denominador de las Ecs. (1.58) es nulo, se le denomina *modo normal* de orden ℓ [12, 30]. Los modos normales eléctricos ocurren a las frecuencias en las que se cumple la condición

$$\psi_\ell(mx)\xi'_\ell(x) - m\xi_\ell(x)\psi'_\ell(mx) = 0. \quad (1.82)$$

Al considerar el límite de partícula pequeña ($x \ll 1$) para esferas inmersas en vacío ($n_m = 1$), haciendo un desarrollo en serie de Taylor de las funciones de Bessel y Hankel alrededor del origen y sustituyéndolas en la Ec. (1.82), se obtiene que los modos normales eléctricos cumplen la relación [30]

$$\varepsilon_p(\omega_\ell) = -\frac{\ell + 1}{\ell}. \quad (1.83)$$

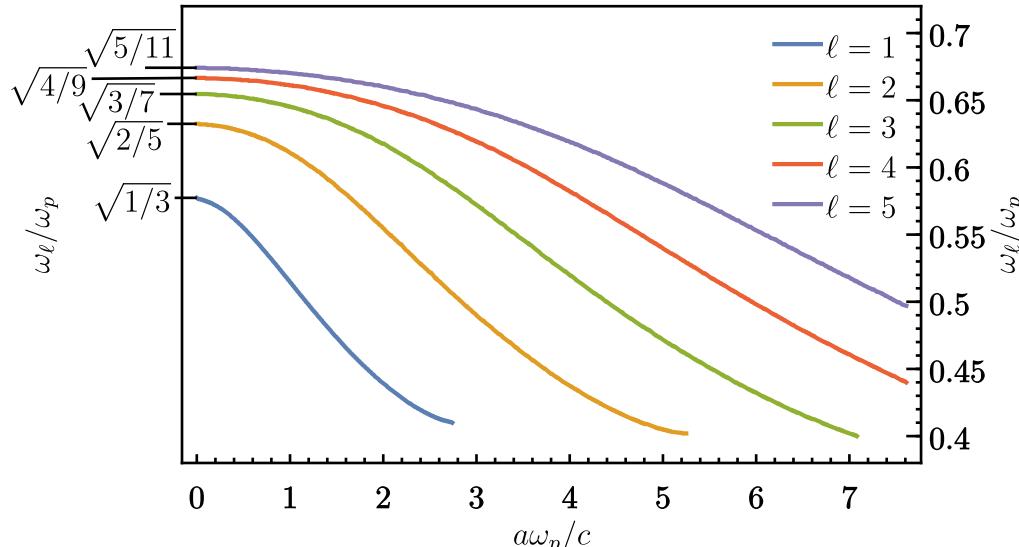


Fig. 1.15: Frecuencias de resonancia ω_ℓ/ω_p para una esfera con una función dieléctrica tipo Drude, como función del parámetro adimensional $\omega_p a/c$, para los multipolos $\ell = 1, 2, 3$ y 4 .

Si se emplea la función dieléctrica del modelo de Drude-Sommerfeld [Ec. (1.63)] para $\omega = \omega_\ell$ y se sustituye en la Ec. (1.83), al despejar ω_ℓ tras considerar además el límite $\gamma \rightarrow 0$, la expresión para la frecuencia de resonancia del modo normal del multipolo ℓ es [30]

$$\frac{\omega_\ell}{\omega_p} = \sqrt{\frac{\ell}{2\ell + 1}}. \quad (1.84)$$

1. TEORÍA

Adicionalmente, si se considera la contribución de todos los órdenes multipolares ($\ell \rightarrow \infty$), la mayor frecuencia de resonancia es $\omega_\infty = \omega_p/\sqrt{2}$, que corresponde a la SPR de superficie.

Para partículas esféricas de radio arbitrario a con una función dieléctrica dada por el modelo de Drude-Sommerfeld, la frecuencia de resonancia ω_ℓ sufre un corrimiento al rojo debido al tiempo de acomplamiento a/c entre la interacción EM de la esfera y la densidad de carga inducida que corresponde al plasmón de superficie [31]. En la Fig. 1.15 se muestran las frecuencias de resonancia ω_ℓ normalizadas respecto a la frecuencia de plasma ω_p , como función del parámetro adimensional $a\omega_p/c$ para los multipolos $\ell = 1, 2, 3$ y 4 . El límite de partícula pequeña [Ec. (1.84)] se recupera cuando $a \rightarrow 0$ (lado izquierdo de la gráfica en la Fig. 1.15). Para una función dieléctrica arbitraria, los modos normales se calculan como la frecuencia a la que la partícula extingue¹⁵ la mayor cantidad de luz [23].

¹⁵Extinción se entiende como la pérdida de luz ocasionada por la absorción y esparcimiento de luz de la partícula; esta relación es conocida como el *teorema óptico* [12].

1.4. Modelo de esparcimiento coherente

La solución de Mie, en conjunto con la corrección por tamaño de la función dieléctrica para algún material, permite estudiar la respuesta electromagnética (EM) de una nanopartícula (NP) esférica individual, tales como los plasmones localizados de superficies (Localized Surface Plasmons, LSPs), los cuales son empleados en la espectroscopía [3], el sensado [4], la litografía [5]. Sin embargo, no siempre es posible emplear la respuesta EM de una partícula individual para la descripción del sistema por lo que se han empleado diversos enfoques entre los que se encuentran la aproximación cuasiestática y las teorías de esparcimiento [32]. En el caso límite de partícula pequeña, donde el parámetro de tamaño $x = ka = 2\pi n_m$, con n_m el índice de refracción del medio donde se encuentra inmersa NP, es mucho menor que la unidad, es posible emplear la aproximación cuasiestática, que considera que sólo la excitación dipolar contribuye al campo total. En particular, para la reflectancia de una monocapa de NPs, la aproximación cuasiestática conduce a una teoría de medio efectivo [32]. Sin embargo, cuando el parámetro de tamaño es comparable o mayor a la unidad, una teoría de esparcimiento es necesaria, debido a la inducción de multipolos de ordenes mayores [32]. El modelo de esparcimiento coherente (CSM) toma en cuenta la interacción de esparcidores puntuales ante la presencia de un campo eléctrico promedio; este acercamiento además incluye la contribución del esparcimiento múltiple debido a la interacción entre las NPs.

El cálculo de las expresiones de reflectancia y transmitancia en el formalismo del CSM considera el campo eléctrico total esparcido por una monocapa de NPs. En general, éste puede descomponerse en una componente coherente —respuesta promedio con una dirección de propagación bien definida— y una componente difusa —causada por las fluctuaciones y cuya propagación es en todas las direcciones— [21]. Para definir los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión de la manera usual, se toma en cuenta únicamente la componente coherente al asumir que la difusa es mucho menor que la coherente. Asimismo, primero se calculan los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión de una monocapa de NPs suspendida en el espacio libre (Free Standing Monolayer, FSM), es decir, inmersa en un medio dieléctrico denominado matriz, seguido del efecto de introducir una interfaz con un medio denominado sustrato. La reflectancia del sistema sustrato-matriz-monocapa se resuelve al considerar multiples reflexiones en la interfaz entre las superficies dadas por la interfaz sustrato-matriz y matriz-monocapa. Este acercamiento evita el cálculo de la contribución de partículas *imagen* causadas por la interfaz entre los dieléctricos y es consistente con la aproximación de campo efectivo —en donde el campo eléctrico local es aproximado por el campo eléctrico promedio— [11].

1.4.1. Monocapa suspendida en el espacio libre

Para calcular los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión del CSM se calcula el campo eléctrico promedio esparcido por las NPs dentro de la región del espacio, caracterizado en su totalidad por el índice de refracción real n_m , delimitada por $-d/2 < z < d/2$, una placa de longitud d y volumen V , en donde se encuentran N NPs esféricas e idénticas y distribuidas espacialmente de forma aleatoria. Si una onda plana $\mathbf{E}^i = E_0 e^{i\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}}_i$, donde se omite la dependencia temporal, y donde $\hat{\mathbf{e}}_i$ es un vector en el plano de polarización de la onda plana y $|\mathbf{k}^i| = k = 2\pi n_m / \lambda$, incide sobre la placa, el campo eléctrico esparcido por las NPs dentro de la placa \mathbf{E}^s ,

1. TEORÍA

al suponer que la densidad N/V es baja, puede calcularse bajo la aproximación de esparcidor individual (Single Scatterer Approximation, SSA), en donde cada NP esparce la luz sin considerar la interacción entre el campo eléctrico esparcido por las otras [33].

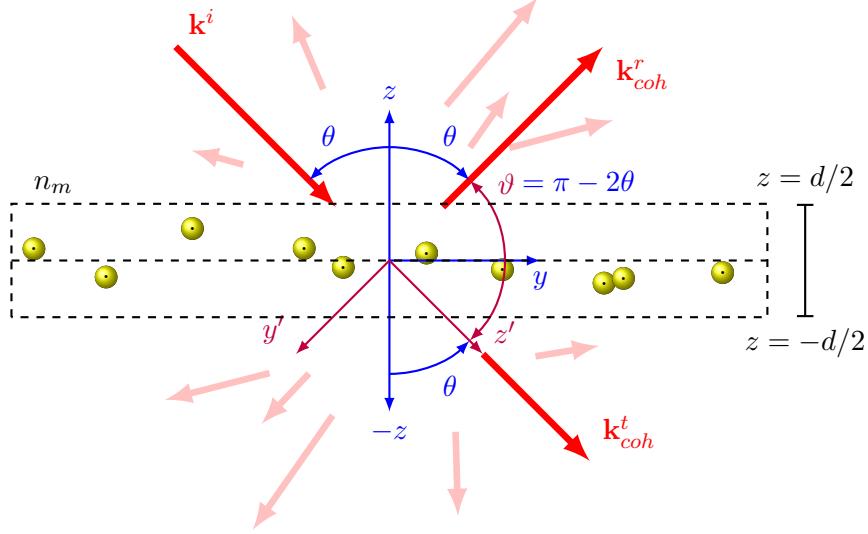


Fig. 1.16: Película de grosor d con y volumen V con N partículas esféricas idénticas y una onda incidente en la dirección \mathbf{k}^i . La dirección de los campos esparcidos coherentes están dadas por \mathbf{k}_{coh}^r y \mathbf{k}_{coh}^t . Las flechas rojas sólidas representan las componentes coherentes del campo esparcido mientras que las rosas representan su componente difusa.

Al considerar la interacción del campo eléctrico incidente con las N NPs dentro de la placa, el campo eléctrico esparcido por todas las partículas tiene componentes espaciales en todas las direcciones, por lo que el campo eléctrico esparcido puede descomponerse en una componente coherente y una difusa. El campo eléctrico esparcido promedio $\langle \mathbf{E}^s \rangle$, que corresponde a la componente coherente, se calcula al considerar el promedio espacial de las NPs dentro de la placa al suponer que la posición de una NPs es independiente de la de las demás y que la probabilidad de encontrar el centro de una NPs, punto negro dentro de las NPs en la Fig. 1.16, dentro del volumen de la placa es uniforme, por lo que la componente coherente del campo esparcido es [34]

$$\langle \mathbf{E}^s \rangle = \begin{cases} \langle \mathbf{E}_{r,SSA}^s \rangle e^{i\mathbf{k}_{coh}^r \cdot \mathbf{r}} = i \frac{N}{V} \frac{dE_0}{2} \frac{\sin(k_z^i d)}{k_z^i d} \frac{\mathbb{F}(\hat{\mathbf{k}}^r, \hat{\mathbf{k}}^i) \cdot \hat{\mathbf{e}}_i}{k_z^i} e^{i\mathbf{k}_{coh}^r \cdot \mathbf{r}}, & d/2 < z \\ \langle \mathbf{E}_{t,SSA}^s \rangle e^{i\mathbf{k}_{coh}^t \cdot \mathbf{r}} = i \frac{N}{V} \frac{dE_0}{2} \frac{\mathbb{F}(\hat{\mathbf{k}}^i, \hat{\mathbf{k}}^i) \cdot \hat{\mathbf{e}}_i}{k_z^i} e^{i\mathbf{k}_{coh}^t \cdot \mathbf{r}}, & z < -d/2 \end{cases} \quad (1.85)$$

en donde $k_z^i = k^i \cos \theta$; \mathbf{k}^i es el vector de onda del campo eléctrico incidente $\mathbf{E}^i = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{r}}$, polarizado en la dirección $\hat{\mathbf{e}}_i$; \mathbf{k}_{coh}^r es la dirección de propagación de la componente coherente reflejada; $\mathbf{k}_{coh}^t = \mathbf{k}^i$, de la componente coherente transmitida; y \mathbb{F} es la diadica de esparcimiento de campo lejano [Ec. (1.24)] que depende de la dirección de propagación de la onda plana incidente \mathbf{k}^i y la del campo esparcido \mathbf{k}^s ; el término de \mathbb{F} no limita la solución del campo eléctrico esparcido promedio al campo lejano puesto que es un resultado derivado del promediar la respuesta EM [35]. En la Fig. 1.16 se observa que la dirección de propagación de $\langle \mathbf{E}_{r,SSA}^s \rangle$ en $d/2 < z$ y la de $\langle \mathbf{E}_{t,SSA}^s \rangle$ en $z < -d/2$ es de θ respecto a la dirección normal a la monocapa (sistema coordenado azul). Asimismo, se muestra en rojo claro la componente difusa del campo eléctrico esparcido que, al calcular el campo esparcido promedio, es nula. A diferencia la componente difusa, la componente

coherente del campo eléctrico esparcido es distinta de cero ya que los campos eléctricos esparcidos por cada NP en la placa interfieren constructivamente en las direcciones de esparcimiento $\hat{\mathbf{k}}^s = \hat{\mathbf{k}}^i = \hat{\mathbf{k}}_{coh}^t$ y $\hat{\mathbf{k}}^s = \hat{\mathbf{k}}_{coh}^r$ [34]. Puesto que las NPs dentro de la placa son esféricas e idénticas, se calcula la expresión de la diadica de esparcimiento $\mathbb{F}(\hat{\mathbf{k}}^s, \hat{\mathbf{k}}^i)$ al comparar su expresión general [Ec. (1.24)] con la matriz de esparcimiento de Mie [Ec. (1.59)], por lo que la diadica de esparcimiento de campo lejano es

$$\mathbb{F}(\hat{\mathbf{k}}^s, \hat{\mathbf{k}}^i) = \frac{1}{-ik} \begin{pmatrix} S_2(\vartheta) & 0 \\ 0 & S_1(\vartheta) \end{pmatrix}, \quad (1.86)$$

en donde ángulo entre la dirección del campo esparcido $\hat{\mathbf{k}}^s$ y del campo incidente $\hat{\mathbf{k}}^i$, se denota con ϑ que toma los valores $\vartheta = 0$ para $\hat{\mathbf{k}}^s = \hat{\mathbf{k}}_{coh}^t$ y $\vartheta = \pi - 2\theta$ para $\hat{\mathbf{k}}^s = \hat{\mathbf{k}}_{coh}^r$ como se observa en la Fig. 1.16.

Al sustituir la Ec. (1.86) en la Ec. (1.85) y multiplicar las expresiones resultantes por $(3ka^3)/(3ka^3)$, con a el radio de las NPs y $k = 2\pi n_m/\lambda$, y agrupar términos, se llegan a las expresiones

$$\langle \mathbf{E}_{r,SSA}^s \rangle = -\frac{E_0}{\cos \theta_i} \frac{3}{2} \left(\frac{N}{V} \frac{4}{3} \pi a^3 \right) \frac{kd}{(ka)^3} \frac{\sin(k_z^i d)}{k_z^i d} S_n(\vartheta) \hat{\mathbf{e}}_i = -\alpha \frac{\sin(k_z^i d)}{k_z^i d} S_n(\vartheta) \mathbf{E}_0, \quad (1.87a)$$

$$\langle \mathbf{E}_{t,SSA}^s \rangle = -\frac{E_0}{\cos \theta_i} \frac{3}{2} \left(\frac{N}{V} \frac{4}{3} \pi a^3 \right) \frac{kd}{(ka)^3} S_n(0) \hat{\mathbf{e}}_i = -\alpha S(0) \mathbf{E}_0 \quad (1.87b)$$

donde se emplea $n = 1$ para polarización s y n_2 para p en las entradas no nulas de la matriz de esparcimiento de Mie $S_n(\vartheta)$ y donde se define $S(0) \equiv S_1(0) = S_2(0)$. Al sustituir con el parámetro de tamaño $x = ka$ se obtiene que

$$\alpha \equiv \frac{3}{2} \left(\frac{N}{V} \frac{4}{3} \pi a^3 \right) \frac{kd}{x^3 \cos \theta_i} = \frac{3}{2} \frac{kd}{x^3 \cos \theta_i} f,$$

con $f = N4\pi a^3/(3V)$ la fracción de llenado que es el cociente entre el neto de las NPs entre el volumen de la placa. Si se considera el límite $d \rightarrow 0$, lo que equivale a tener una monocapa de partículas esféricas desordenadas y al asumir que la componente difusa del campo esparcido por las partículas es despreciable en comparación a la componente coherente, es posible definir los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión en la SSA a partir de las Ecs. (1.87) como

$$r_{coh}^{SSA} = -\alpha S_n(\vartheta), \quad (1.88a)$$

$$t_{coh}^{SSA} = 1 - \alpha S(0), \quad (1.88b)$$

en donde para el coeficiente de amplitud de transmisión se suma la contribución de la onda plana a la Ec. (1.87b), y al considerar que $V = Ad$, el coeficiente α se reescribe como

$$\alpha = \frac{2\Theta}{x^2 \cos \theta_i} \quad (1.89)$$

donde $\Theta = N\pi a^2/A$ es la fracción de cubierta que corresponde al área proyectada por las esferas sobre el área de la placa. La distancia promedio $\langle d \rangle$ entre las NPs de una monocapa se relaciona con su fracción de cubierta Θ mediante la expresión $\Theta = \pi a^2/(2a + \langle d \rangle)^2$, como se observa en la

1. TEORÍA

Fig. 1.17. Entonces, la separación promedio entre las NPs de la monocapa es

$$\langle d \rangle = a \left(\sqrt{\frac{\pi}{\Theta}} - 2 \right), \quad (1.90)$$

de donde se deduce que el valor máximo de Θ es 0.78, cuando $\langle d \rangle = 0$, y que cuando $\langle d \rangle = a$ se cumple que $\Theta = \pi/9 \approx 0.349$.

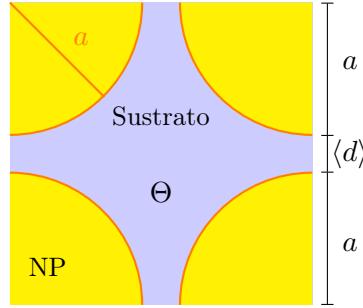


Fig. 1.17: Vista a cero grados de desde la normal de una monocapa de NPs de radio a con fracción de cubierta Θ sobre un sustrato. La separación promedio entre las NPs es $\langle d \rangle$, por lo que el área total del cuadrado es $2a + \langle d \rangle$, el de una NP es πa^2 y por tanto $\Theta = \pi a^2 / (2a + \langle d \rangle)^2$.

Al analizar las Ecs. (1.88) y (1.89), para ángulos rasantes $\theta \rightarrow \pi/2$ se observa que $\alpha \rightarrow \infty$, además de que para partículas pequeñas $x \ll 1$ el producto $r_{coh}^{SSA} r_{coh}^{SSA*}$ puede tomar valores mayores a la unidad. Por tanto los coeficientes de amplitud calculadas a partir de la SSA son válidos únicamente para ángulos de incidencia no rasantes y para partículas grandes.

Para calcular coeficientes de amplitud a partir de la SSA pero que no estén limitados a ángulos de incidencia bajos ni al tamaño de las partículas que conforman a la monocapa, se deben considerar contribuciones de esparcimiento múltiple (Multiple Scattering, MS) en el cálculo del campo eléctrico \mathbf{E}^{exc} que excita a las partículas dentro de la placa, el cual se puede descomponer como

$$\mathbf{E}^{exc} = \mathbf{E}_t^{exc} e^{i\mathbf{k}_{coh}^t \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{E}_r^{exc} e^{i\mathbf{k}_{coh}^r \cdot \mathbf{r}} \quad (1.91)$$

donde \mathbf{E}_t^{exc} tiene la misma polarización y dirección de propagación de $\langle \mathbf{E}_{t,SSA}^s \rangle$ y \mathbf{E}_r^{exc} , de $\langle \mathbf{E}_{r,SSA}^s \rangle$, de las Ecs. (1.87), como se observa en la Fig. 1.18. Entonces, el campo eléctrico esparcido promedio considerando el MS \mathbf{E}_{MS}^s , toma en cuenta las reflexiones y transmisiones de \mathbf{E}^{exc} según las Ecs. (1.87) en el límite $d \rightarrow 0$ [35], y la contribución del campo eléctrico incidente \mathbf{E}^i , por lo que [11]

$$\langle \mathbf{E}_{r,coh}^s \rangle = \langle \mathbf{E}_{r,MS}^s \rangle = [-\alpha S_n(\vartheta) E_t^{exc} - \alpha S(0) E_r^{exc}] \hat{\mathbf{e}}_i e^{i\mathbf{k}_{coh}^r \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.92a)$$

$$\langle \mathbf{E}_{t,coh}^s \rangle = \mathbf{E}^i + \langle \mathbf{E}_{r,MS}^s \rangle = [E_0 - \alpha S(0) E_t^{exc} - \alpha S_n(\vartheta) E_r^{exc}] \hat{\mathbf{e}}_i e^{i\mathbf{k}_{coh}^t \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.92b)$$

Para determinar la expresión del campo eléctrico que excita a las NPs en la placa \mathbf{E}^{exc} considerando el MS¹⁶, se divide la placa donde se encuentran las NPs en dos de grosor $d/2$, y se

¹⁶El procedimiento descrito en este texto emplea un enfoque heurístico que se publicó en [11] sin embargo,

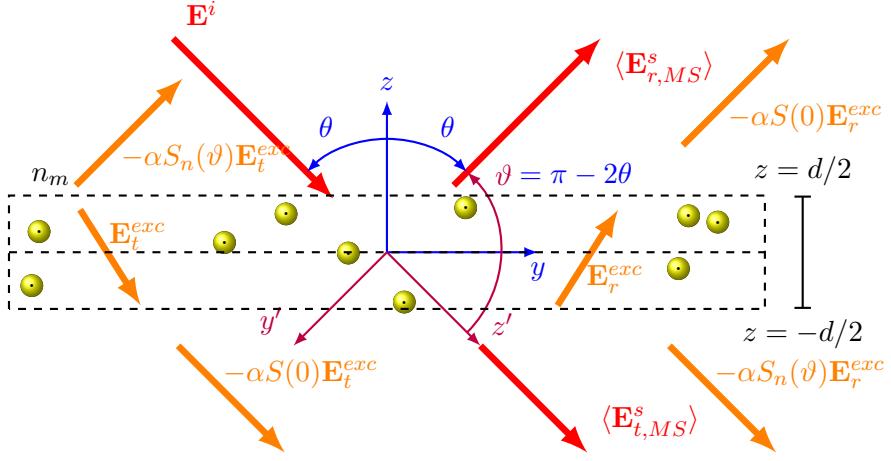


Fig. 1.18: Película de grosor $d \rightarrow 0$ con y volumen V con N partículas esféricas idénticas y una onda incidente en la dirección \mathbf{k}^i . La dirección de los campos espardidos coherentes están dadas por \mathbf{k}_{coh}^r y \mathbf{k}_{coh}^t . Las flechas rojas sólidas representan las componentes coherentes del campo espardido mientras que las rosas representan su componente difusa.

calcula el promedio de \mathbf{E}^{exc} en la interfaz entre las dos placas ($z = 0$) mediante autoconsistencia, por lo que las NPs en la placa no sólo son iluminadas por el campo eléctrico incidente \mathbf{E}^i , sino también por \mathbf{E}^{exc} [11]. La componente de \mathbf{E}^{exc} que se propaga en la dirección del campo eléctrico incidente \mathbf{E}_t^{exc} se calcula como el campo incidente más los campos espardidos por las NPs es la placa superior ($0 < z < d/2$) que son igual a la suma del la transmisión del campo E_t^{exc} y a la reflexión del campo E_r^{exc} por la placa superior, es decir,

$$\mathbf{E}_t^{exc} e^{i\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{r}} = \left[E_0 - \frac{1}{2}(\alpha S(0)E_t^{exc} + \alpha S_n(\vartheta)E_r^{exc}) \right] e^{i\mathbf{k}_{coh}^t \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}}_i. \quad (1.93a)$$

donde el factor de $1/2$ considera que es la respuesta promedio dentro de la placa. Asimismo, el campo \mathbf{E}_r^{exc} se calcula como la reflexión del campo E_t^{exc} y a la transmisión del campo E_r^{exc} por la placa inferior ($-d/2 < z < 0$), por lo que su expresión es

$$\mathbf{E}_r^{exc} e^{i\mathbf{k}^r \cdot \mathbf{r}} = \left[-\frac{1}{2}(\alpha S_n(\vartheta)E_t^{exc} + \alpha S(0)E_r^{exc}) \right] e^{i\mathbf{k}_{coh}^r \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}}_i. \quad (1.93b)$$

En la Fig. 1.19 se muestra una representación gráfica de las Ecs. (1.93), que són válidas únicamente en $-d/2 < z < d/2$.

Al resolver para E_t^{exc} y E_r^{exc} se obtienen las expresiones

$$\mathbf{E}_t^{exc} = \frac{\left[1 + \frac{1}{2}\alpha S(0) \right]}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2[S^2(0) - S_n^2(\vartheta)]} \mathbf{E}_0, \quad (1.94)$$

$$\mathbf{E}_r^{exc} = \frac{-\frac{1}{2}\alpha S_n(\vartheta)}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2[S^2(0) - S_n^2(\vartheta)]} \mathbf{E}_0. \quad (1.95)$$

por lo que, al sustituir las expresiones de los campos espardidos promedio reflejados y

un enfoque más riguroso se encuentra en [33].

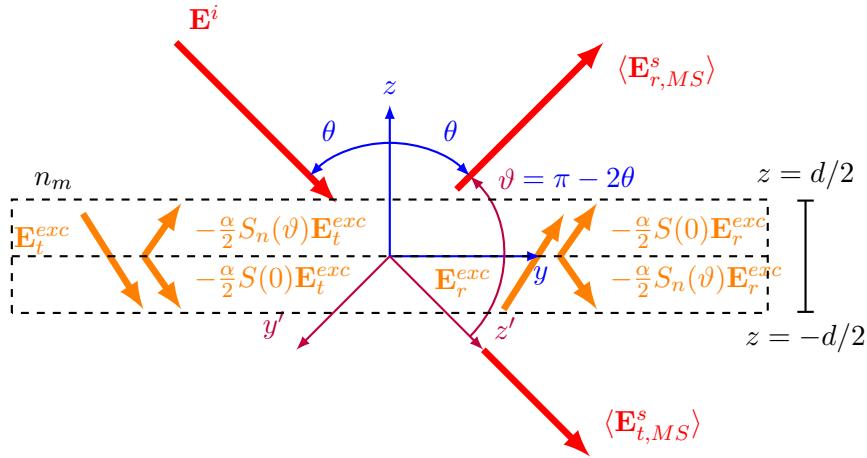


Fig. 1.19: Película de grosor $d \rightarrow 0$ con y volumen V con N partículas esféricas idénticas y una onda incidente en la dirección \mathbf{k}^i . La dirección de los campos esparcidos coherentes están dadas por \mathbf{k}_{coh}^r y \mathbf{k}_{coh}^t . Las flechas rojas sólidas representan las componentes coherentes del campo esparcido mientras que las rosas represenstan su componente difusa.

transmitidos [Ecs. (1.92)] se obtienen

$$\langle \mathbf{E}_{r,coh}^s \rangle = \frac{-\alpha S_n(\vartheta)}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\vartheta)]} \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_{coh}^r \cdot \mathbf{r}},$$

$$\langle \mathbf{E}_{t,coh}^s \rangle = \frac{1 - \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\vartheta)]}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\vartheta)]} \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_{coh}^t \cdot \mathbf{r}},$$

de donde es posible calcular los coeficientes de amplitud del CSM al considerar que $\vartheta = \pi - 2\theta$, que el campo eléctrico que excita a las NPs toma en cuenta el esparcimiento múltiple y que la componente coherente del campo esparcido es mucho mayor que la contribución de la componente difusa, dando como resultado

Coefficientes de amplitud del CSM

$$r_{coh} = \frac{-\alpha S_n(\pi - 2\theta)}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\pi - 2\theta)]}, \quad (1.96a)$$

$$t_{coh} = \frac{1 - \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\pi - 2\theta)]}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\pi - 2\theta)]}. \quad (1.96b)$$

con $n = 1$ para polarización s , $n = 2$ para p y $S(0) = S_1(0) = S_2(0)$.

1.4.2. Monocapa sobre un sustrato

Las Ecs. (1.96) son los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión de una onda plana \mathbf{E}^i que incide a un ángulo θ sobre una monocapa de NPs esféricas, idénticas, de radio a e índice de refracción n_p ordenadas de forma aleatoria e inmersa en una matriz con índice de refracción n_m . Sin embargo, de forma experimental las NPs no están en un espacio libre, sino que son soportadas por un sustrato, de índice de refracción n_s ; adicionalmente la incidencia del

haz de luz puede ser en configuración externa, como se muestra en la Fig. 1.20a), o en una configuración en ATR, como se muestra en la Fig. 1.20b).

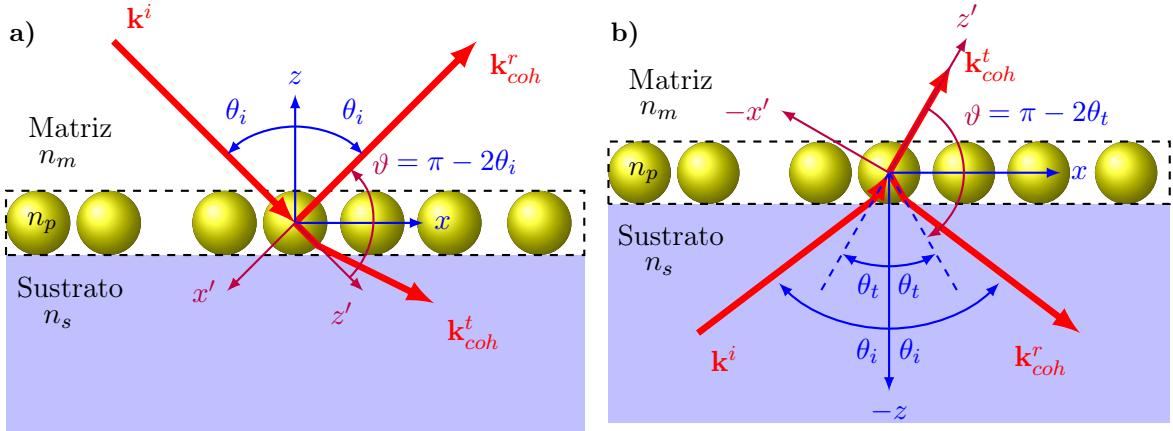


Fig. 1.20: Esquema de la reflexión coherente de una monocapa de NPs esféricas suspendida en una matriz con índice de refracción n_m y soportada por un sustrato con índice de refracción n_s en a) incidencia externa y b) en configuración ATR. El sistema coordenado azul es colocado sobre la monocapa y con el eje z normal a ésta; el sistema coordenado morado se alinea, en su dirección z , con la dirección de propagación de la luz al incidir sobre la NP, por lo que es el sistema coordenado empleado en la solución de Mie.

En las Fig. 1.20 se observa que el ángulo θ a evaluar r_{coh} y t_{coh} en las Ecs. (1.96) depende del medio por el que incide el campo eléctrico de la onda plana, con dirección \mathbf{k}^i . En incidencia externa, Fig. 1.20a), la onda plana incide sobre las NPs a un ángulo θ_i dado que no interactúa con la interfaz matriz-sustrato y no modifica su trayectoria. De forma contraria, en una configuración ATR, Fig. 1.20b), la onda plana cruza la interfaz sustrato-matriz, por lo que se refracta a un ángulo θ_t dado por la ley de Snell, e incide a la monocapa en $\theta = \theta_t$. Además de considerar el ángulo con el que la onda plana ilumina a las NPs, se debe calcular la contribución del sustrato en la reflectancia R y transmitancia T que también depende de medio por donde incida la onda plana.

Para calcular la reflectancia y transmitancia del sistema matriz-monocapa-sustrato, es decir, en incidencia externa, se consideran las múltiples reflexiones del sistema, mostradas en la Fig. 1.21. Cuando la onda plana con amplitud E_i incide en la monocapa, en $z = 2a$, se presenta una primera reflexión dada por el CSM, es decir que la amplitud del campo eléctrico en la primera reflexión es $r_{coh}E_i$. La segunda reflexión se presenta tras dos transmisiones en la monocapa y una reflexión en la interfaz matriz-sustrato, con una diferencia de fase $2\beta = 2(2ak_m \cos \theta)$ respecto a la primera reflexión, es decir, que la amplitud de la segunda reflexión es $t_{coh}^2 r_{ms} e^{i2\beta} E_i$. En la tercera reflexión hay dos transmisiones en la monocapa, dos reflexiones en la interfaz matriz-sustrato, y una reflexión en la monocapa, al considerar la diferencia de camino óptico con la primera reflexión, la amplitud de la tercera reflexión es $t_{coh}^2 r_{coh} r_{ms}^2 e^{i4\beta} E_i$. Al considerar el resto de las reflexiones, se obtiene que el coeficiente de amplitud de reflexión del sistema r es

$$r = r_{coh} + t_{coh}^2 r_{ms} e^{i2\beta} + t_{coh}^2 r_{coh} r_{ms}^2 e^{i4\beta} + t_{coh}^2 r_{coh}^2 r_{ms}^3 e^{i6\beta} + t_{coh}^2 r_{coh}^3 r_{ms}^4 e^{i8\beta} + \dots \quad (1.97)$$

Para el cálculo de la transmitancia del sistema t se hace un procedimiento análogo al de r : la primera transmisión ocurre después de una transmisión en la monocapa y una en la interfaz matriz-sustrato y una diferencia de fase de β , por lo que la amplitud de la primera transmisión es $t_{coh} t_{ms} e^{i\beta}$. Para la m -ésima transmisión se presentan $m - 1$ reflexiones con la monocapa y

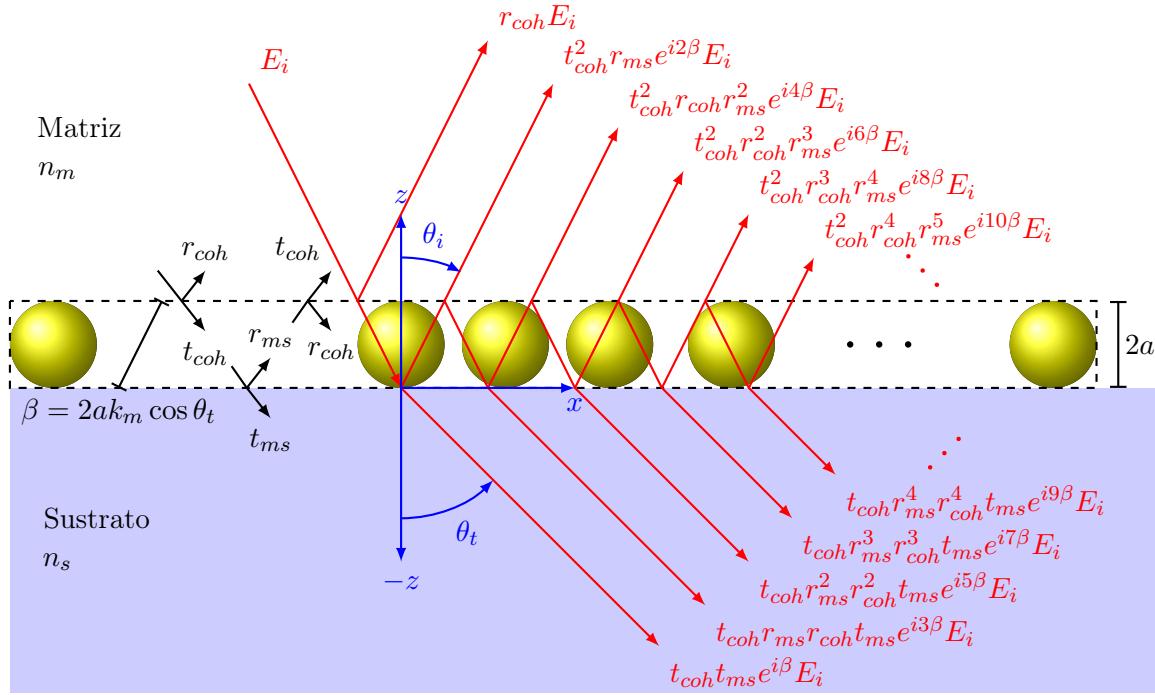


Fig. 1.21: Esquema de las múltiples reflexiones en incidencia externa del sistema matriz-monocapa-sustrato producidos por una onda plana \mathbf{E}_i que incide en la interfaz de un sustrato, con índice de refracción n_s , que sostiene a una monocapa de NPs esféricas de radio a inmersa en una matriz con n_m , a un ángulo θ_i respecto a la dirección normal a la interfaz. Las reflexiones y transmisiones en la interfaz sustrato-matriz ($z = 0$) es descrita por los coeficientes de amplitud de Fresnel [Ecs. (1.10)–(1.13)], mientras que en la interfaz monocapa-matriz ($z = 2a$) las reflexiones y transmisiones son descritas por el CSM [Ecs. (1.96)]. Los coeficientes de amplitud son evaluados en θ_i en $z = 2a$. En los coeficientes de amplitud $r_{\alpha\beta}$ y $t_{\alpha\beta}$ el medio de incidencia del haz de luz es α y el de transmisión en β .

$m - 1$ con el sustrato, además de una fase de $(2m - 1)\beta$, es decir,

$$t = t_{coh}t_{ms}e^{i\beta} + t_{coh}r_{ms}r_{coh}t_{ms}e^{i3\beta} + t_{coh}r_{ms}^2r_{coh}^2t_{ms}e^{i5\beta} + t_{coh}r_{ms}^3r_{coh}^3t_{ms}e^{i7\beta} + \dots \quad (1.98)$$

Al factorizar $r_{ms}t_{coh}^2e^{2i\beta}$ en la Ec. (1.97), a excepción del primer término r_{coh} , y factorizar $t_{coh}t_{ms}e^{i\beta}$ en la Ec. (1.98) se obtienen las expresiones

$$r = r_{coh} + r_{ms}t_{coh}^2e^{2i\beta} \left[1 + r_{coh}r_{ms}e^{2i\beta} + (r_{coh}r_{ms}e^{2i\beta})^2 + (r_{coh}r_{ms}e^{2i\beta})^3 + \dots \right],$$

$$t = t_{coh}t_{ms}e^{i\beta} \left[1 + r_{coh}r_{ms}e^{2i\beta} + (r_{coh}r_{ms}e^{2i\beta})^2 + (r_{coh}r_{ms}e^{2i\beta})^3 + \dots \right],$$

y dado que $\|r_{coh}r_{ms}e^{2i\beta}\| < 1$, es posible reescribir los coeficientes de amplitud del sistema como

Coefficientes de amplitud de CSM en incidencia externa

$$r = r_{coh}(\theta_i) + \frac{r_{ms}(\theta_i)t_{coh}(\theta_i)e^{i2\beta}}{1 - r_{coh}(\theta_i)r_{ms}(\theta_i)e^{2i\beta}}, \quad t = \frac{t_{ms}(\theta_i)t_{coh}(\theta_i)e^{i\beta}}{1 - r_{coh}(\theta_i)r_{ms}(\theta_i)e^{2i\beta}}, \quad (1.99b)$$

$$(1.99a)$$

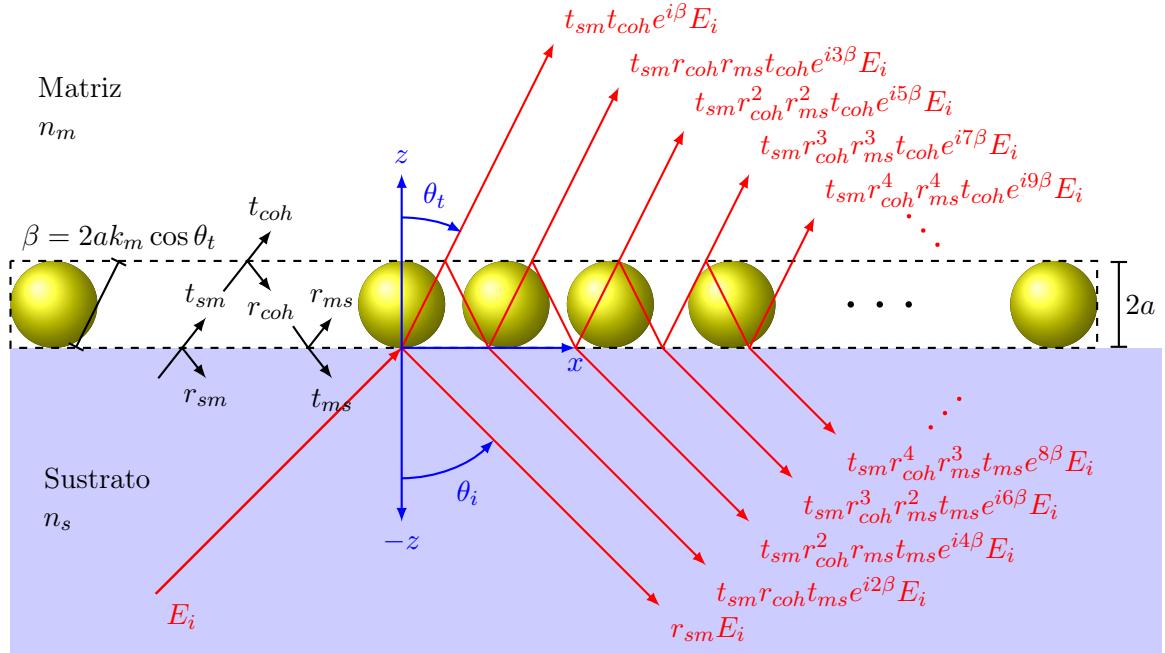


Fig. 1.22: Esquema de las múltiples reflexiones en ATR del sistema matriz-monocapa-sustrato producidos por una onda plana \mathbf{E}^i que incide en la interfaz de un sustrato, con índice de refracción n_s , que sostiene a una monocapa de NPs esféricas de radio a inmersa en una matriz con n_m , a un ángulo θ_i respecto a la dirección normal a la interfaz. Las reflexiones y transmisiones en la interfaz sustrato-matriz ($z = 0$) es descrita por los coeficientes de amplitud de Fresnel [Ecs. (1.10)–(1.13)] en θ_i , mientras que en la interfaz monocapa-matriz ($z = 2a$) las reflexiones y transmisiones son descritas por el CSM [Ecs. (1.96)] en θ_t . En los coeficientes de amplitud $r_{\alpha\beta}$ y $t_{\alpha\beta}$ el medio de incidencia del haz de luz es α y el de transmisión es β .

con $\beta = 2ak_0n_m \cos \theta_i$.

Cuando se considera que el haz de luz incide sobre el sistema con un ángulo θ_i en una configuración ATR, el haz de luz se refleja por la interfaz sustrato-matriz ($z = 0$) a un ángulo θ_t pero se transmite a un ángulo θ_t . El haz de luz ilumina a las NPs al ángulo θ_t , y a este mismo ángulo se refleja y transmite a través de la monocapa (en $z = 2a$), como se observa en la Fig. 1.22, donde, por claridad, los subíndices sm corresponden a los coeficientes de Fresnel evaluados en θ_i ; mientras que ms y coh , en θ_t . De forma análoga al caso de incidencia externa, el coeficiente de amplitud de reflexión y transmisión del sistema son

$$r = r_{sm} + t_{sm}r_{coh}r_{ms}e^{i2\beta} + t_{sm}r_{coh}^2r_{ms}e^{i4\beta} + t_{sm}r_{coh}^3r_{ms}^2e^{i6\beta} + t_{sm}r_{coh}^4r_{ms}^3e^{i8\beta} \dots, \quad (1.100)$$

$$t = t_{sm}t_{coh}e^{i\beta} + t_{sm}r_{coh}r_{ms}t_{coh}e^{i3\beta} + t_{sm}r_{coh}^2r_{ms}^2t_{coh}e^{i5\beta} + t_{sm}r_{coh}^3r_{ms}^3t_{coh}e^{i7\beta} + \dots, \quad (1.101)$$

donde $\beta = 2ak_m \cos \theta_t$. Al factorizar $t_{sm}r_{coh}t_{ms}e^{2i\beta}$ en la Ec. (1.100) y $t_{sm}t_{coh}e^{i\beta}$ en la Ec. (1.101), y considerar que $\|r_{coh}r_{ms}e^{i2\beta}\| < 1$, los coeficientes de amplitud son

1. TEORÍA

$$\begin{aligned}
r &= r_{sm} + t_{sm} r_{coh} t_{ms} e^{2i\beta} \left[1 + r_{coh} r_{ms} e^{2i\beta} + (r_{coh} r_{ms} e^{2i\beta})^2 + (r_{coh} r_{ms} e^{2i\beta})^3 + \dots, \right. \\
&= r_{sm} + \frac{t_{sm} r_{coh} t_{ms} e^{2i\beta}}{1 - r_{ms} r_{coh} e^{i2\beta}}, \\
t &= t_{coh} t_{ms} e^{i\beta} \left[1 + r_{coh} r_{ms} e^{2i\beta} + (r_{coh} r_{ms} e^{2i\beta})^2 + (r_{coh} r_{ms} e^{2i\beta})^3 + \dots = \frac{t_{coh} t_{ms} e^{i\beta}}{1 - r_{ms} r_{coh} e^{i2\beta}}. \right]
\end{aligned} \tag{1.102}$$

Es posible reescribir la Ec. 1.102 empleando las relaciones de Stokes¹⁷, por lo que se obtiene

Coeficientes de amplitud de CSM en configuración ATR

$$r = \frac{r_{sm}(\theta_i) + r_{coh}(\theta_t) e^{i2\beta}}{1 - r_{coh}(\theta_t) r_{sm}(\theta_i) e^{2i\beta}}, \quad (1.103a) \qquad t = \frac{t_{sm}(\theta_i) t_{coh}(\theta_t) e^{i\beta}}{1 - r_{coh}(\theta_t) r_{ms}(\theta_t) e^{2i\beta}}, \quad (1.103b)$$

con $\beta = 2ak_0 n_m \cos \theta_t$.

¹⁷Las relaciones de Stokes se deducen a partir de la invariancia de las ecuaciones de Maxwell ante inversiones temporales ($t \rightarrow -t$), y relacionan a los coeficientes de amplitud r y t evaluados en θ_i y θ_t para una interfaz entre medios no absorbentes. Las relaciones de Stokes son [15, 34] $r_{it}(\theta_i) = -r_{ti}(\theta_t)$, $t_{it}(\theta_i) = 1 + r_{it}(\theta_i)$, y $t_{ti}(\theta_t) = 1 + r_{it}(\theta_t)$

Capítulo 2

Resultados numéricos

Para estudiar la respuesta electromagnética (EM) de una monocapa de nanopartículas (NPs) inmersa en un medio dieléctrico, denominado matriz, y soportada sobre un sustrato dieléctrico, se emplea el formalismo del modelo de esparcimiento coherente (Coherent Scattering Model, CSM) para calcular la reflectancia R y transmisiñia T del sistema. El CSM que proporciona expresiones analíticas de los coeficientes de amplitud de reflexión r y transmisión t de la monocapa cuando esté suspendida en el espacio libre (Free Standing Monolayer, FSM) [Ecs. (1.96)], y para el sistema matriz-monocapa-sustrato tanto en incidencia externa [Ecs. (1.99)] como en una configuración de reflexión total atenuada (Attenuated Total Reflection, ATR) [Ecs. (1.103)].

En la primera sección de este capítulo se calcula la respuesta EM de una monocapa de NPs esféricas, cuya función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ se describe mediante el modelo de Drude-Sommerfeld [Ec. (1.63)], dado que depende sólo de dos parámetros: la frecuencia de plasma ω_p y la constante fenomenológica de amortiguamiento γ . La elección de los parámetros ω_p y γ sintoniza las resonancias plasmónicas de superficie (Surface Plasmon Resonances, SPRs) Y ajusta el ancho de cada una de ellas, evitando el traslape y facilitando la identificación de cada modo de manera individual. De esta forma, en el cálculo de la reflectancia y transmitancia de un sistema conformado por un sustrato, una matriz y una monocapa de NPs, es posible identificar la presencia de algún otro modo distinto distinto a las SPRs de partículas individuales (Single Particles SPR, SP-SPRs), como el *modo guiado* reportado en [7] y [8]. En la segunda sección se emplean las correcciones por tamaño para partículas esféricas de las funciones dieléctricas del oro y de la plata para identificar si un modo semejante al modo guiado se encuentra en materiales reales.

2.1. Resultados con el modelo de Drude-Sommerfeld

En la primera subsección se analiza la reflectancia de una FSM empleando el modelo de Drude-Sommerfeld con parámetros $\omega_p = 4.3$ eV y $\gamma = 0.15$ eV [ver Fig. 1.9a)], y comparando la respuesta EM de la monocapa con la de una partícula individual. En la segunda subsección se estudia la reflectancia de una monocapa soportada en configuración de reflexión interna atenuada, ver Fig. 1.14, empleando el modelo de Drude-Sommerfeld en un primer caso con los parámetros $\omega_p = 4.3$ eV y $\gamma = 0.15$, y en uno segundo con $\omega_p = 10$ eV y $\gamma = 0.15$ [ver Fig. 1.9b)];

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

posteriormente se calculó la reflectancia de la monocapa considerando variaciones en la fracción de cubierta Θ y el radio de las NPs a , parámetros que modifican las proporciones del sistema, tales como la distancia promedio entre las NPs, y la cantidad de electrones libres sobre la monocapa. Adicional al cálculo de la reflectancia, se calculó la transmitancia de la monocapa para las dos funciones dieléctricas, $\omega_p = 4.3$ eV y $\omega_p = 10$ eV, para corroborar que los modos distintos a las SP-SPRs tienen un comportamiento semejante a un modo guiado.

2.1.1. Reflectancia de una monocapa suspendida en aire

Para el cálculo de la reflectancia mediante el CSM de una FSM suspendida en aire ($n_m = 1$), se empleó la Ec. (1.17) con el coeficiente de amplitud de reflexión coherente r_{coh} [Ec. (1.96a)]. En la Fig. 2.1 se muestran los resultados de la reflectancia R como función del ángulo de incidencia θ_i y tanto de la longitud de onda λ del haz incidente (escala inferior), así como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega = hc/\lambda$ (escala superior). La frecuencia de plasma empleada para la función dieléctrica tipo Drude fue $\omega_p = 4.3$ eV y la constante fenomenológica de amortiguamiento $\gamma = 0.15$ eV (que corresponden a 288.5 nm y 8,270 nm respectivamente). Se consideraron NPs de radio $a = 30$ nm y fracciones de cubierta Θ : 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. En el renglón superior de la Fig. 2.1, gráficas de **i**) a **v**), se muestra la reflectancia para polarización p , mientras que en el renglón inferior se presentan las gráficas, de **vi**) a **x**), de la reflectancia para polarización s . La línea punteada vertical verde en $\lambda \approx 526$ nm corresponde a la SP-SPR de partícula individual dipolar ($\ell = 1$), mientras que la línea vertical rosa punteada en $\lambda \approx 462$ nm corresponde a la excitación del modo cuadrupolar ($\ell = 2$).

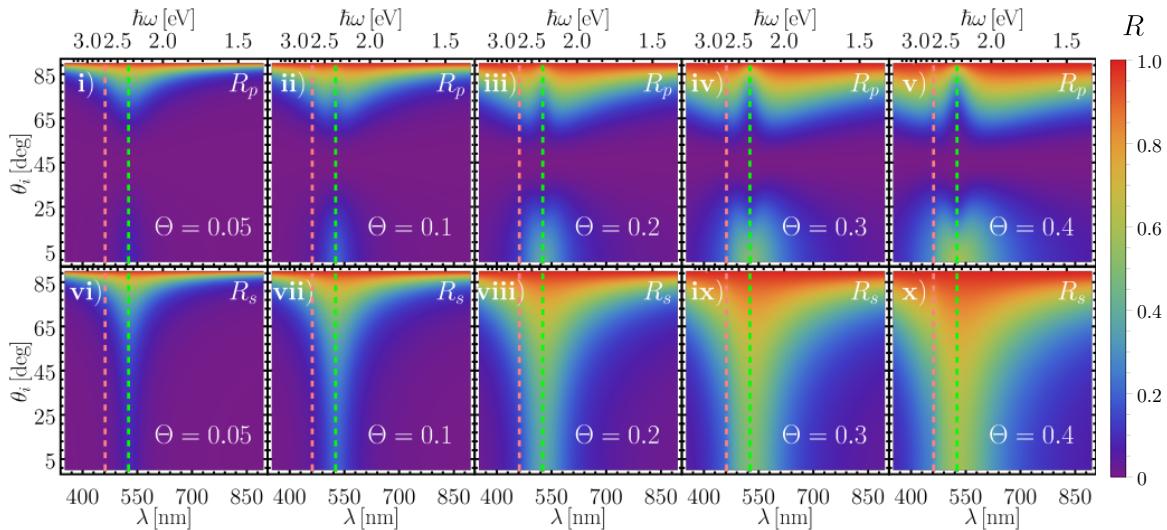


Fig. 2.1: Gráficas de reflectancia para una FSM como función del ángulo de incidencia θ_i y tanto de la longitud de onda λ (escala inferior), como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior), para una función dieléctrica tipo Drude con $\omega_p = 4.3$ eV y $\gamma = 0.15$ eV. Las gráficas en el renglón superior [**i**) – **v**)] muestran los resultados de reflectancia para polarización p y las del renglón inferior [**vi**) – **x**)] para polarización s , donde se consideraron NPs de radio $a = 30$ nm y distintas fracciones de cubierta Θ : 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar (526 nm) y cuadrupolar (462 nm), respectivamente.

La reflectancia para polarización p [Fig. 2.1 **i**) – **v**)] es cero para el ángulo de Brewster $\theta_B \approx 56^\circ$ y para regiones alejadas de las SP-SPRs (líneas punteadas verticales verde y rosa localizadas en 526 nm y 462 nm, respectivamente). En la gráfica **v**), $\Theta = 0.4$, se observa a 526

nm (escala inferior) extinción de luz alrededor y, en la región al rededor de esta longitud de onda, la reflectancia comienza a aumentar. Conforme la fracción de cubierta disminuye, gráficas **iii**) y **iv**), la extinción de luz es menos evidente en 526 nm y para las fracciones de cubierta $\Theta = 0.05$ y 0.1 , gráficas **i**) y **ii**), ya no es apreciable la extinción de luz a la frecuencia de la SP-SPR dipolar. En contraparte, para polarización s [Fig. 2.1 **vi**) – **x**)] la reflectancia es apreciable para todo ángulo de incidencia a las frecuencias de las SP-SPRs . Para ambas polarizaciones se observa que mientras la fracción de cubierta aumenta, crece la región donde la reflectancia es apreciable, así como los valores calculados de R , evidenciando la presencia de las NPs en la monocapa.

En la Fig. 2.2 se muestran cortes de la reflectancia graficada en la Fig. 2.1 para un ángulo de incidencia $\theta_i = 65^\circ$, tanto para un haz incidente con polarización p [Fig. 2.2a)], como uno con polarización s [Fig. 2.2b)]. Para la polarización p se presenta un mínimo en la reflectancia alrededor de 526 nm para fracciones de cubierta mayores a $\Theta = 0.05$. Los mínimos de R_p a la frecuencia de la SP-SPR dipolar son más pronunciados conforme aumenta la fracción de cubierta sin embargo, para $\Theta = 0.05$ se observa un máximo en lugar de un mínimo. Para polarización s , se presenta un máximo en la reflectancia a 526 nm para todos los valores de Θ . Para las fracciones de cubierta mayores, $\Theta = 0.3$ y $\Theta = 0.4$, se observa un mínimo en la reflectancia alrededor de 462 nm para ambas polarizaciones, lo que corresponde a la SP-SPR cuadrupolar.

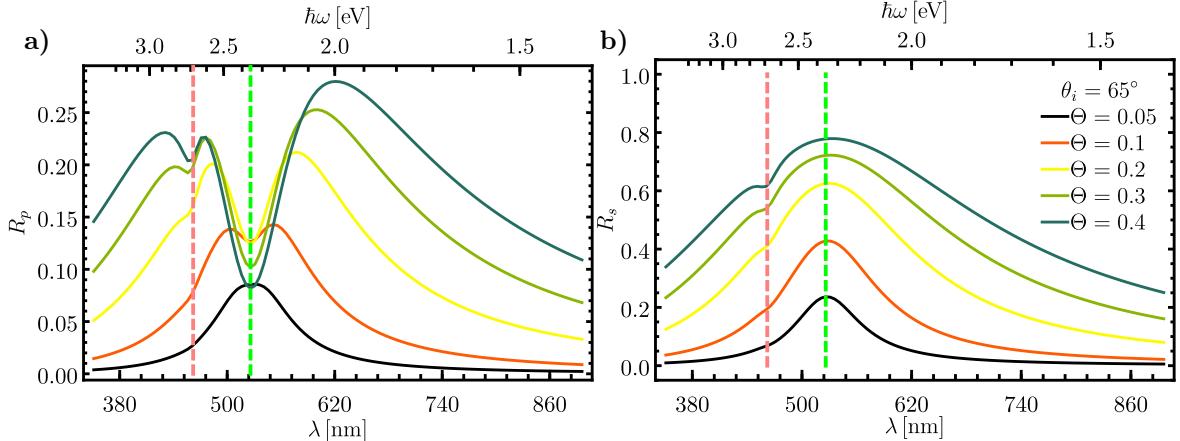


Fig. 2.2: Cortes de la Fig. 2.1 a $\theta_i = 65^\circ$ de reflectancia de una FSM de NPs esféricas de radio $a = 30$ nm en polarización a) p y b) s como función tanto de la longitud de onda λ (escala inferior), como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior). Los parámetros de la función dieléctrica tipo Drude para las NPs son $\omega_p = 4.3$ eV y $\gamma = 0.15$ eV y las fracciones de cubierta consideradas fueron $\Theta: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 . Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar (526 nm) y cuadrupolar (462 nm), respectivamente.

En las Figs. 2.1 y 2.2 se observa la respuesta EM de una monocapa de NPs suspendida en vacío al interactuar con una onda plana. Si se considera la presencia de un sustrato que soporte la monocapa, se puede estar en configuración de incidencia externa o interna según sea el medio de incidencia de la onda plana. Para incidencia externa, a todo ángulo de incidencia, una onda plana ilumina a las NPs de la monocapa por lo que, respecto al caso de la FSM, la posición de los máximos y mínimos de la reflectancia no cambiarán y los valores de R presentarán un decrecimiento. Por otro lado, para el caso de incidencia interna y ángulos mayores al ángulo crítico $\theta_c = \arcsin(n_m/n_s)$, las NPs en la monocapa son iluminadas por ondas evanescentes, por tratarse de un configuración en ATR, por lo que es posible excitar los plasmones de superficie en las NPs a frecuencias específicas y por tanto observar cambios en la respuesta EM de la monocapa.

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

2.1.2. Reflectancia y transmitancia de una monocapa en configuración de reflexión total atenuada

La respuesta EM de una monocapa de NPs suspendida en una matriz con índice de refracción n_m y soportada por un sustrato con índice de refracción n_s , se calcula al emplear la Ec. (1.17) con el coeficiente de amplitud de reflexión r de la Ec. (1.103a). Para comparar los resultados de la reflectancia R para una FSM y una monocapa en configuración ATR, se emplean los parámetros utilizado en los cálculos de las Figs. 2.1 y 2.2 ($n_m = 1$, $a = 30$ nm, $\omega_p = 4.3$ eV y $\gamma = 0.15$ eV) considerando un sustrato con índice de refracción $n_s = 1.5$. En la Fig. 2.3 se presentan los resultados de la reflectancia R como función del ángulo de incidencia θ_i y tanto de la longitud de onda λ del haz incidente (escala inferior), así como de la energía del haz $\hbar\omega$ (escala superior). Los resultados para polarización p se muestran en las gráficas **i**) – **v**) en la Fig. 2.3 y para polarización s en las gráficas **vi**) – **x**). Al igual que para la FSM, se consideraron los casos para la fracción de cubierta $\Theta = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 . Las SP-SPRs corresponden a la línea vertical verde punteada en $\lambda \approx 526$ nm para el modo dipolar y la línea vertical rosa punteada en $\lambda \approx 462$ nm para el modo cuadrupolar. Adicionalmente, los puntos amarillos en la Fig. 2.3 corresponden a los mínimos en R para ángulos mayores a $\theta_c \approx 41^\circ$ y longitudes de onda mayores a la SP-SPRs dipolar.

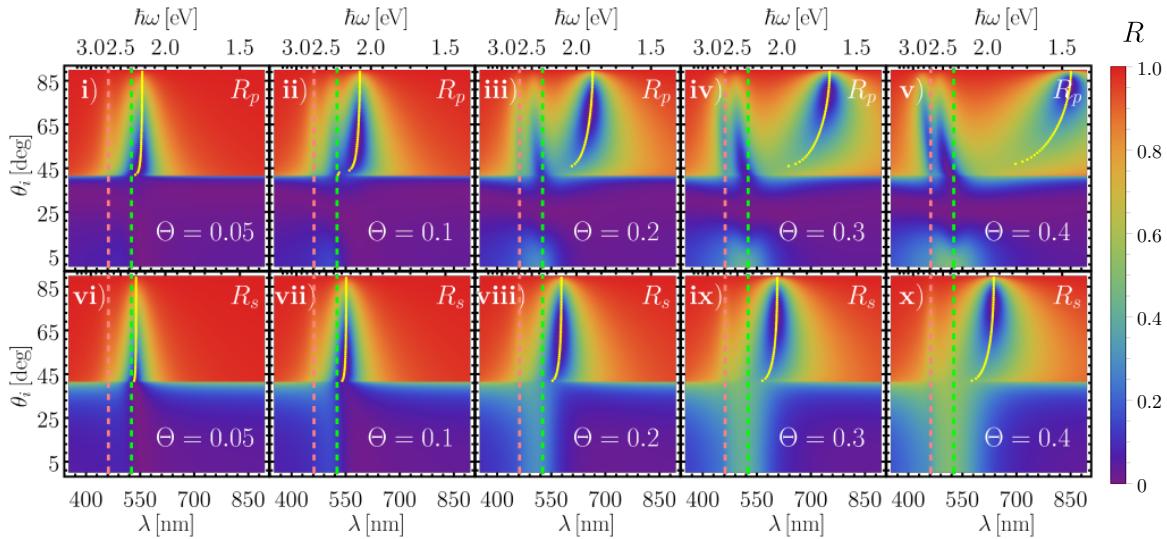


Fig. 2.3: Gráficas de reflectancia de una monocapa en configuración ATR como función del ángulo de incidencia θ_i y de la longitud de onda λ (escala inferior), así como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior), para una función dielectrónica tipo Drude con $\omega_p = 4.3$ eV y $\gamma = 0.15$ eV. Las gráficas en el renglón superior [i) – v)] muestran los resultados de reflectancia para polarización p y las del renglón inferior [vi) – x)] para polarización s , donde se consideraron NPs de radio $a = 30$ nm y distintas fracciones de cubierta $\Theta: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 . Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar (526 nm) y cuadrupolar (462 nm), respectivamente. Los puntos amarillos corresponden a los mínimos en R para ángulos mayores a $\theta_c \approx 41^\circ$ y longitudes de onda mayores a la SP-SPRs dipolar.

En la Fig. 2.3 la reflectancia para ángulos mayores al ángulo crítico, $\theta_c \approx 41^\circ$ para una interfaz vidrio-aire, es igual a la unidad excepto en dos regiones: alrededor de las longitudes de onda correspondientes a las SP-SPRs (líneas punteadas verticales) y en una región a longitudes de onda mayores a la SP-SPR dipolar (puntos amarillos). La disminución en la reflectancia después del ángulo crítico alrededor de las SP-SPRs es resultado de la extinción debido a las NPs y, al considerar la interacción entre ellas, así como con el sustrato, puede presentarse un corrimiento

al rojo, o al azul, de la SPR que, además, depende del ángulo de incidencia del haz, como se observa en las gráficas iii)–v). La extinción a las longitudes de onda cercanas a las SP-SPRs es más evidente para las fracciones de cubierta más grandes consideradas, por ejemplo, en el panel superior de la Fig. 2.3, la reflectancia R_p toma valores más cercanos al cero en la gráfica v), $\Theta = 0.4$, en comparación a la gráfica i), $\Theta = 0.05$. A pesar de que este comportamiento es análogo para la polarización s , panel inferior de la Fig. 2.3, los valores de R_s a las frecuencias de las SP-SPRs son mayores que los de R_p , como se observa al comparar las gráficas de los cálculos con $\Theta = 0.3$ iv), R_p , y ix), R_s .

Adicional a la región cercana a las SP-SPRs, se observa una región en donde la luz es reflejada con una intensidad, relativa a la intensidad del haz incidente, menor a la unidad, que corresponde a los puntos amarillos en los mínimos de la reflectancia para ángulos de incidencia mayores al ángulo crítico y para longitudes de onda mayores a la SP-SPR dipolar. La separación entre las SP-SPRs y los mínimos a longitudes de ondas mayores (puntos amarillos) aumenta conforme lo hace la fracción de cubierta Θ ; este comportamiento es más evidente en polarización p que en s [ver v) y x) en la Fig. 2.3]. Dado que los puntos amarillos corresponden a una excitación que ocurre energías menores en comparación a las de partículas individuales, se especula que la excitación se debe a una respuesta colectiva como la PSLR reportada en [8].

En la Fig. 2.4 se presentan cortes para $\theta_i = 65^\circ$ de la reflectancia graficada en la Fig. 2.3 para todas las fracciones de cubierta consideradas; las líneas punteadas verticales corresponden a las longitudes de onda de las SP-SPRs (verde para la excitación dipolar y rosa para la cuadrupolar). En polarización p , Fig. 2.4a), la excitación de la monocapa para $\Theta = 0.05$ alrededor de $\lambda \approx 462$ nm coincide con la SP-SPR cuadrupolar y conforme la fracción de cubierta aumenta, la excitación de la monocapa presenta un corrimiento al azul. En polarización s , Fig. 2.4b), la SP-SPR cuadrupolar se observa en la respuesta de la monocapa para todas las fracciones de cubierta. La reflectancia, para ambas polarizaciones, en la longitud de onda de la SP-SPR cuadrupolar disminuye conforme la fracción de cubierta crece, por lo que se relaciona con la cantidad de NPs presentes en la monocapa.

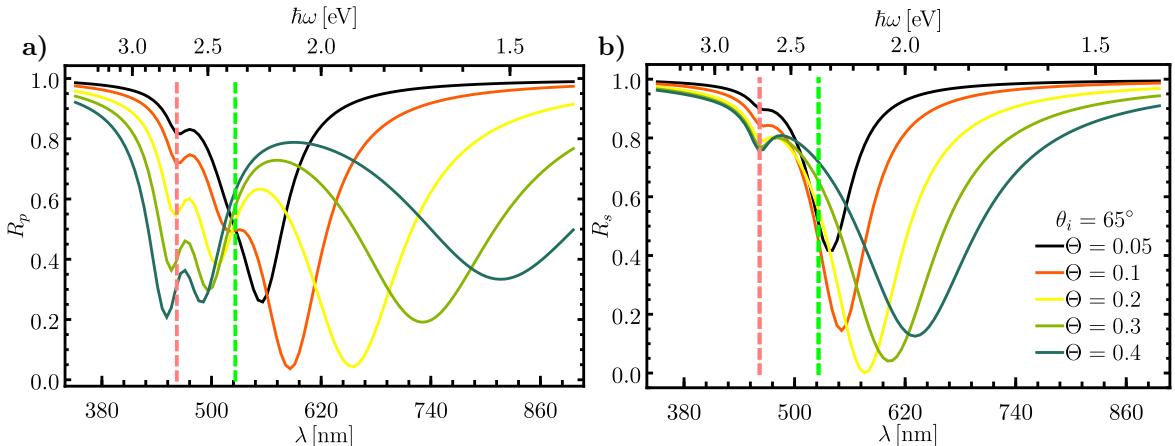


Fig. 2.4: Cortes de la Fig. 2.3 a $\theta_i = 65^\circ$ de reflectancia de una monocapa en configuración ATR de NPs esféricas de radio $a = 30$ nm en polarización a) p y b) s como función de la longitud de onda λ (escala inferior) y de la energía $\hbar\omega$ (escala superior). Los parámetros de la función dieléctrica tipo Drude para las NPs son $\omega_p = 4.3$ eV y $\gamma = 0.15$ eV y las fracciones de cubierta consideradas fueron $\Theta: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 . Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar (526 nm) y cuadrupolar (462 nm), respectivamente.

A diferencia de la SP-SPR cuadrupolar, la excitación dipolar de partícula individual (526

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

nm) no es observable para todos los casos presentados en la Fig. 2.4. En la respuesta óptica de la monocapa sólo se presenta una excitación cercana a la SP-SPR dipolar para los resultados de R_p y para las fracciones de cubierta $\Theta = 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 . Esta excitación se corre al azul conforme Θ aumenta, al igual que la SP-SPRs cuadrupolar. Sin embargo, se observa una excitación a longitudes de onda mayores a la SP-SPR dipolar para ambas polarizaciones.

Los mínimos a longitudes de onda mayores a 530 nm, para ambas polarizaciones, presentan un corrimiento al rojo conforme la fracción de cubierta de la monocapa aumenta, contrario al comportamiento observado en las excitaciones de la monocapa cercanas a las SP-SPRs. Otra diferencia entre las excitaciones en λ mayores a las SP-SPRs y los corrimientos al azul de éstas es que la disminución en el valor de R no es monótona, sino que el decrecimiento en R es máximo a fracciones de cubierta media, como $\Theta = 0.2$, que es el valor donde la reflectancia es menor. Por lo anterior, los mínimos en R_p y R_s localizados a longitudes de onda mayores a la de los modos plasmónicos de partícula individual no son corrimientos de las excitaciones multipolares de una partícula, sino que se asocian a una respuesta colectiva de las NPs en la monocapa, más apreciable para la polarización p que para s .

Es posible separar las resonancias del presunto modo colectivo de las SP-SPRs al incrementar la frecuencia de plasma en el modelo de Drude, que caracteriza la respuesta EM de las NPs. Al considerar $\omega_p = 10$ eV las SP-SPRs se corren al azul, por lo que pueden distinguirse del presunto modo colectivo. Los resultados de la reflectancia de un sistema monocapa con los parámetros empleados en la Fig. 2.3, pero con $\omega_p = 10$ eV, se muestran en la Fig. 2.5. Adicional a la SP-SPR dipolar y cuadrupolar (líneas verticales punteadas verde y rosa en 265 nm y 211 nm, respectivamente), la SP-SPR octopolar ($\ell = 3$) se muestra en las gráficas mediante la línea vertical punteada cian en 195 nm, al igual que el presunto modo colectivo que corresponde a los puntos amarillos.

En las gráficas mostradas en la Fig. 2.5 son apreciables dos regiones de valores mínimos para R , también observadas en el caso de NPs con una función dieléctrica con el parámetro $\omega_p = 4.3$ eV: valores de λ cercanos a las SP-SPRs (líneas verticales punteadas) y la excitación a energías menores (puntos amarillos). Sin embargo, para los casos de polarización p y $\Theta = 0.2, 0.3$ y 0.4 , (gráficas iii) a v), se observa una tercera región con mínimos locales en la reflectancia, localizada en valores de λ menores a la SP-SPR cuadrupolar y a distintos ángulos de incidencia, la cual adopta la forma de una ramificación que se corre al azul conforme el ángulo de incidencia aumenta. Para polarización s , se observa una franja entre las SP-SPRs cuadrupolar y octopolar en donde R toma valores menores que en las longitudes de onda de la excitación de partícula individual. Para todos los casos de fracción de cubierta y polarización, la separación entre el presunto modo colectivo (puntos amarillos) y las longitudes de onda correspondientes a las SP-SPRs aumenta conforme lo hace la fracción de cubierta, comportamiento observado para $\omega_p = 4.3$ eV, en la Fig. 2.3. Asimismo, esta separación es mayor para la polarización p que para la polarización s , por lo que el comportamiento es análogo al observado en la Fig. 2.3. Adicionalmente, al haber cambiado la frecuencia de plasma se logró aumentar la distancia entre las SP-SPRs y el presunto modo colectivos (ver. Figs. 2.3 y 2.5), es decir, este modo es sintonizable.

En la Fig. 2.6 se muestra la reflectancia para la polarización p , Fig. 2.6a), y polarización s , Fig. 2.6b), como función de la longitud de onda, para el ángulo $\theta_i = 65^\circ$ para una monocapa de NPs y fracciones de cubierta consideradas en la Fig. 2.5; las líneas punteadas verde, rosa y cian corresponden a las SP-SPRs dipolar, cuadrupolar y octopolar respectivamente. Para ambas

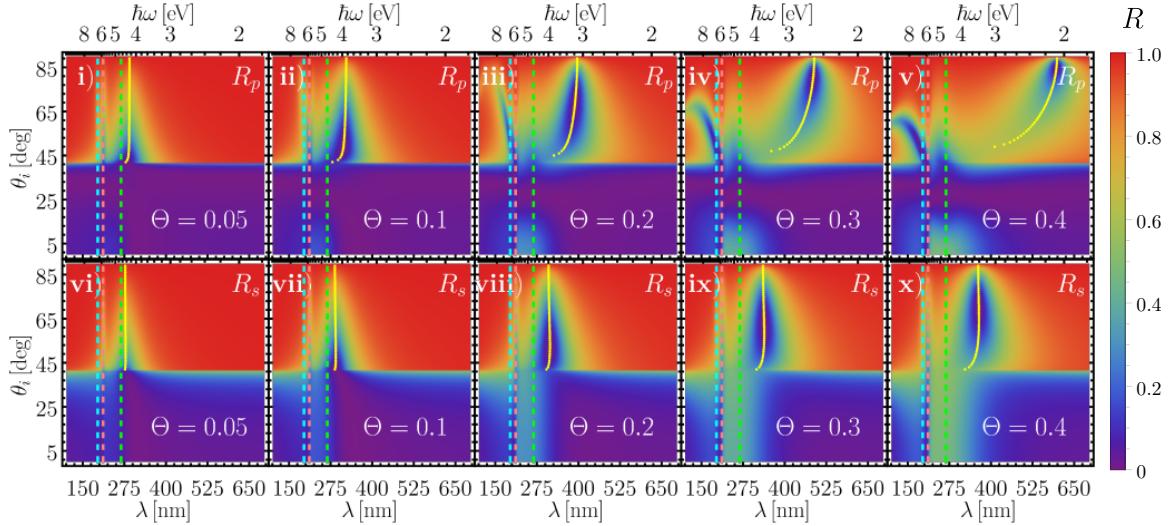


Fig. 2.5: Gráficas de reflectancia de una monocapa en configuración ATR como función del ángulo de incidencia θ_i y de la longitud de onda λ (escala inferior), así como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior), para una función dieléctrica tipo Drude con $\omega_p = 10$ eV y $\gamma = 0.15$ eV. Las gráficas en el renglón superior [i) – v)] muestran los resultados para polarización p y las del renglón inferior [vi) – x)] para polarización s , donde se consideraron NPs de radio $a = 30$ nm y distintas fracciones de cubierta Θ : 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Las líneas verticales punteadas verdes, rosas y cianas corresponden a las SP-SPRs dipolar (265 nm), cuadrupolar (211 nm) y octopolar (195 nm), respectivamente. Los puntos amarillos corresponden a los mínimos en R para ángulos mayores a $\theta_c \approx 41^\circ$ y longitudes de onda mayores a la SP-SPRs dipolar.

polarizaciones y para todas las fracciones de cubierta, se presenta una excitación a la longitud de onda correspondiente a la SP-SPR octopolar, al igual que un corrimiento al azul de la SP-SPR cuadrupolar. Adicional a estas excitaciones, en polarización p se observa una excitación que se localiza en la longitud de onda de la SP-SPR cuadrupolar para $\Theta = 0.05$ y se corre al azul conforme aumenta la fracción de cubierta, hasta localizarse en $\lambda = 135$ nm para $\Theta = 0.4$. Esta excitación corresponde a la ramificación también presente en las gráficas iii) a v) de la Fig. 2.5. En polarización s para $\Theta \geq 0.2$ se observa una segunda excitación cercana a la SP-SPR cuadrupolar, la cual corresponde a la franja observada en las gráficas ix) y x) de la Fig. 2.5 entre las SP-SPR cuadrupolar y octopolar (líneas verticales punteadas rosa y cian), y que se corre al azul conforme aumenta la fracción de cubierta.

La resonancia dipolar de una partícula individual no se alcanza a distinguir en la Fig. 2.6 para ninguna polarización, en cambio, se presentan los mínimos atribuidos a una respuesta colectiva. Estas excitaciones se comportan de manera análoga al caso de $\omega_p = 4.3$ eV: se corren al rojo conforme aumenta la fracción de cubierta y su presencia es más evidente para fracciones de cubierta media, siendo $\Theta = 0.2$ para polarización p y $\Theta = 0.3$ para polarización s cuando la reflectancia en la excitación del modo colectivo alcanza el valor mínimo de reflectancia. En la Fig. 2.6a) y 2.6b) se observada qua excitación que se corre al azul a longitudes de onda menores a la SP-SPR octopolar es más evidente para $\Theta = 0.2$, una fracción de cubierta media.

En las gráficas de la Fig. 2.6 no se distinguen las excitaciones correspondientes a la SP-SPR dipolar en la respuesta EM de la monocapa a pesar de que se aumentó el parámetro ω_p de 4.3 eV a 10 eV, sin embargo, la supuesta respuesta colectiva es apreciable para todas las fracciones de cubierta analizadas, por lo que se especula que el modo colectivo a caracterizar (puntos amarillos) se traslapa con la SP-SPR dipolar. Adicionalmente, la distancia entre el valor de la

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

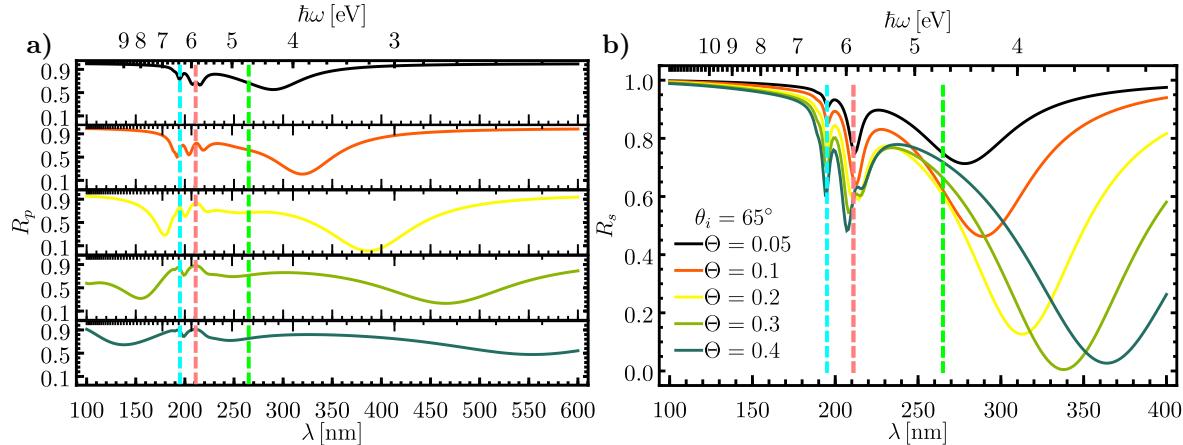


Fig. 2.6: Cortes de la Fig. 2.5 a $\theta_i = 65^\circ$ de reflectancia de una monocapa en configuración ATR de NPs esféricas de radio a en polarización a) p y b) s como función de la longitud de onda λ (escala inferior) y de la energía en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior). Los parámetros de la función dieléctrica tipo Drude para las NPs son $\omega_p = 10$ eV y $\gamma = 0.15$ eV y las fracciones de cubierta consideradas fueron Θ : 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Las líneas verticales punteadas verdes, rosas y cianas corresponden a las SP-SPRs dipolar (265 nm), cuadrupolar (211 nm) y octopolar (195 nm), respectivamente.

SP-SPR dipolar y la del presunto modo colectivo aumentó al cambiar ω_p , por lo que éste puede ser sintonizado. Ya que se observó una segunda respuesta que no corresponde a las SP-SPRs, sino que sigue las tendencias del presunto modo colectivo, se especula que es un complemento de ellas, dado que las PSLRs reportadas en [8] son, para un sistema determinado, dos excitaciones que se corren al rojo y al azul. Es decir, que tanto el modo que se corre al azul a partir de la SP-SPR dipolar, como el presunto modo colectivo (puntos amarillos en la Fig. 2.5) se pueden relacionar con las PSLRs.

Ya que el presunto modo colectivo sufre un corrimiento al rojo al aumentar la fracción de cubierta, se analizó si el comportamiento es semejante a cambios en el radio a de las NPs. Este análisis se llevó a cabo dado que tanto el radio a como la fracción de cubierta Θ modifican el volumen neto de material plasmónico, es decir, hay en la monocapa una mayor cantidad de electrones libres, corroborando que los mínimos en R a energías menores que la de la SP-SPR dipolar, se deben a un efecto colectivo de las NPs, al igual que las PSLRs. Se consideró, al igual que en los casos pasados (ver. Figs. 2.3 y 2.5) que la matriz donde están suspendidas las NPs de radio a es aire ($n_m = 1$), y el sustrato tiene un índice de refracción $n_m = 1.5$. La función dieléctrica de las NPs en la monocapa (con $\Theta = 0.3$) está dada por una función tipo Drude [Ec. (1.63)] con los parámetros $\omega_p = 4.3$ eV y $\gamma = 0.15$ eV. Los resultados de la reflectancia se muestran en la Fig. 2.7, como función del ángulo de incidencia, tanto de la longitud de onda λ (escala inferior) como de la energía $\hbar\omega$ (escala superior) del haz incidente. Se consideraron los valores para el radio a los siguientes: 3 nm, 5 nm, 10 nm y 20 nm, en polarización p [en la Fig. 2.7, i) – iv)] y en polarización s [en la Fig. 2.7, v) – viii)]. Las SP-SPRs dipolar y cuadrupolar corresponden a las líneas punteadas verde y rosa, respectivamente. Para $a = 3$ nm y 5 nm la excitación dipolar se localiza en $\lambda \approx 500$ nm, para el radio $a = 10$ nm en $\lambda \approx 503$ nm y $a = 20$ nm en $\lambda \approx 512$ nm, mientras que la SP-SPR cuadrupolar se localiza en 456 nm para $a \leq 10$ nm y para el caso $a = 20$ nm, 462 nm.

En la Fig. 2.7 la respuesta EM de la monocapa es análoga al de la Fig. 2.3, en donde hay dos regiones donde la reflectancia no toma valores de la unidad: en λ cercanas a las SP-SPRs y

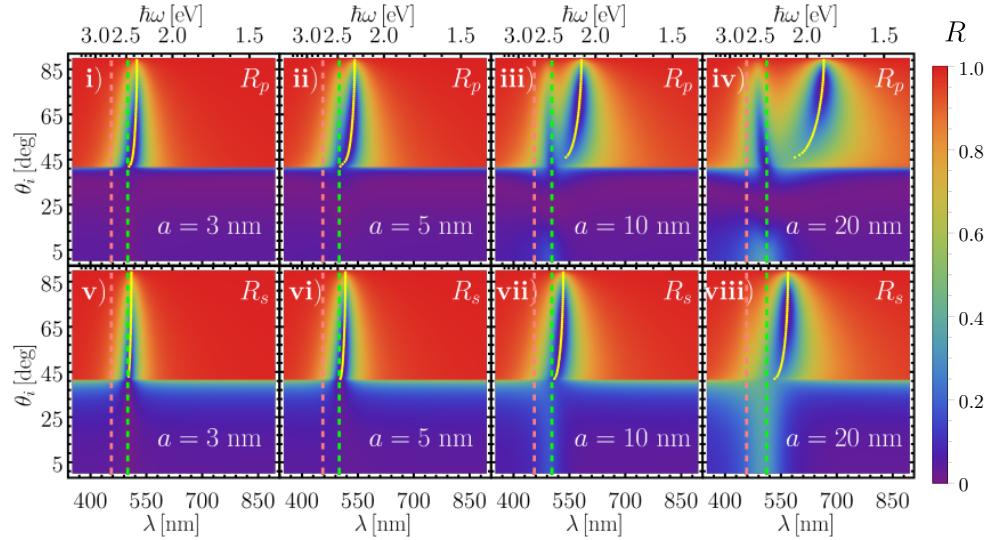


Fig. 2.7: Gráficas de reflectancia de una monocapa en configuración ATR como función del ángulo de incidencia θ_i y de la longitud de onda λ (escala inferior), así como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior), para una función dieléctrica tipo Drude con $\omega_p = 4.3$ eV y $\gamma = 0.15$ eV. Las gráficas en el renglón superior [i) – v)] muestran los resultados para polarización p y las del renglón inferior [vi) – x)] para polarización s , donde se consideró una fracción de cubierta $\Theta = 0.3$ y NPs de radio a : 3 nm, 5 nm, 10 nm y 20 nm. Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar y cuadrupolar, respectivamente. Los puntos amarillos corresponden a los mínimos en R para ángulos mayores a $\theta_c \approx 41^\circ$ y longitudes de onda mayores a la SP-SPRs dipolar.

en longitudes de onda mayores a la excitación dipolar de una partícula. La distancia entre estas regiones aumenta al cercer el radio de las NPs, al igual que lo hacía al aumentar la fracción de cubierta.

En la Fig. 2.8 se presentan cortes de la reflectancia graficada en la Fig. 2.7 a $\theta = 65^\circ$. Dado que la longitud de onda de las SP-SPRs depende del radio de las NPs, la excitación dipolar para los tamaños de partículas utilizadas corresponde a la región verde entre 500 nm y 512 nm, mientras que la cuadrupolar corresponde a la región rosa entre 456 nm y 462 nm. En los resultados de la reflectancia para polarización p , graficados en la Fig. 2.8a), la excitación cuadrupolar sólo es apreciable para $a = 20$ nm, y la SP-SPR dipolar se corre al rojo para $a \geq 5$ nm; las excitaciones a λ mayores de 512 nm se atribuyen a la respuesta colectiva, apreciable para todos los radios considerados. Para polarización s , Fig. 2.8b), la respuesta cuadrupolar sólo se observa para $a = 20$ nm y en ningún caso se observa un corrimiento al azul de la SP-SPR dipolar. Los mínimos de la reflectancia dentro del rango de la SP-SPR dipolar se corren al azul conforme crece el radio y la disminución en el valor de R es mucho menor que la disminución observada en la Fig. 2.4a) (respuesta EM de la monocapa de NPs tipo Drude con $\omega_p = 4.3$, $a = 30$ nm y variaciones en Θ) para la SP-SPR dipolar. Entonces, dado que las excitaciones a $\lambda > 500$ nm siguen las tendencias observadas en el modo colectivo, se atribuyen a éste y se corrobora que la excitación colectiva se traslape con la SP-SPR dipolar.

La respuesta óptica de la monocapa a energías menores a la de la SP-SPR dipolar para las variaciones de la fracción de cubierta, así como a variaciones del radio, tienen un comportamiento semejante: a mayor cantidad de electrones libres, mayor el corrimiento al rojo; respuesta más evidente para polarización p que s , así como el traslape de la SP-SPR dipolar con el presunto modo colectivo; y el valor mínimo en R a la longitud de onda de la excitación para valores medios

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

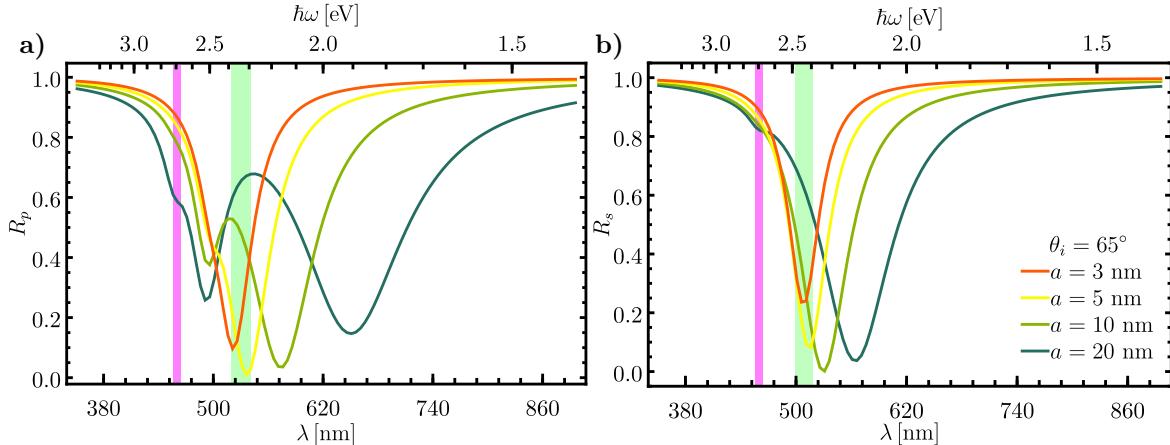


Fig. 2.8: Cortes a $\theta_i = 65^\circ$ de las gráficas de reflectancia de una monocapa en configuración ATR (Fig. 2.7) de NPs esféricas de fracción de cubierta $\Theta = 0.3$ en polarización **a)** p y **b)** s como función de la longitud de onda λ (escala inferior) y de la energía $\hbar\omega$ (escala superior). Los parámetros de la función dieléctrica tipo Drude para las NPs son $\omega_p = 4.3$ eV y $\gamma = 0.15$ eV y las fracciones de cubierta consideradas fueron a : 3 nm, 5 nm, 10 nm y 20 nm. La SP-SPR dipolar para los tamaños de partículas utilizadas corresponde la región verde entre 500 nm y 512 nm, mientras que la cuadrupolar corresponde a la región rosa entre 456 nm y 462 nm.

de la cantidad de electrones libres en el material. Por todo esto, se especula la existencia de un modo plasmónico semejante al PSLR reportado en [7] y [8].

2.2. Resultados con materiales reales: Au y Ag

En la tercera sección se emplea la corrección por tamaño de las funciones dieléctricas del oro [Fig. 2.11a)] y la plata [Fig. 2.11b)] para analizar la respuesta óptica de una monocapa de NPs conformadas por materiales realistas. Los cálculos realizados corresponden a la reflectancia y transmitancia en configuración ATR, puesto que en el análisis con las funciones dieléctrica tipo Drude fue en donde se observó la presencia de un modo distinto a las excitaciones de partículas individuales. Asimismo, se realizó el análisis de la transmitancia para corroborar que las excitaciones presentes para materiales realistas presentan un comportamiento semejante al modo guiado reportado en [7] y [8].

Finalmente, se emplean las funciones dieléctricas experimentales del oro y la plata [13] para corroborar que el presunto modo colectivo también se presenta en modelos más realistas. Para determinar las SP-SPRs de NPs de oro y plata se presenta en la Fig. 2.10 la eficiencia de extinción Q_{ext} (sección transversal de extinción normalizada por la sección transversal geométrica) como función de la longitud de onda λ (escala inferior), así como de la energía $\hbar\omega$ (escala superior) del haz incidente. Las SP-SPRs se localizan en los máximos de la Q_{ext} para cada contribución multipolar: la SP-SPR dipolar se localiza en la longitud de onda $\lambda^{(1)} = 513$ nm para el oro y 368 nm para la plata, mientras que la SP-SPR cuadrupolar se localiza en $\lambda^{(2)} = 501$ nm para el oro y 348 nm para la plata.

En la Fig. 2.11a) se calcula la reflectancia de una monocapa de NPs de oro, Fig. 2.11a), y plata, Fig. 2.11b), con un radio de $a = 30$ nm y fracción de llenado $\Theta = 0.3$, inmersas en aire ($n_m = 1$) y soportadas por un sustrato con índice de refracción $n_s = 1.5$, tanto para polarización

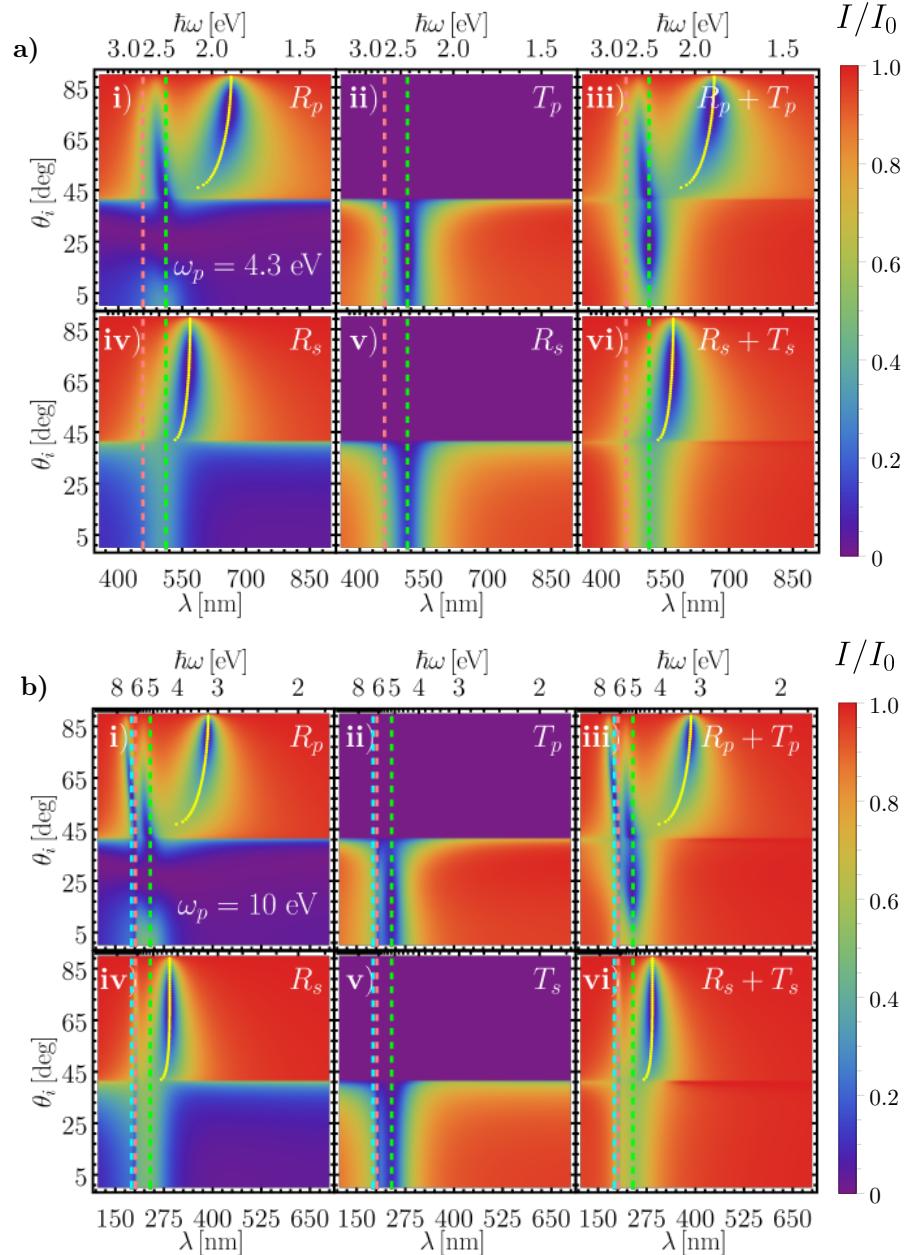


Fig. 2.9: Cortes de la Fig. 2.5 a en $\theta_i = 65^\circ$ de reflectancia de una monocapa en configuración ATR de NPs esféricas de radio *a* en polarización **a)** *p* y **b)** *s* como función de la longitud de onda λ (escala inferior) y de la energía en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior). Los parámetros de la función dieléctrica tipo Drude para las NPs son $\omega_p = 10$ eV y $\gamma = 0.15$ eV y las fracciones de cubierta consideradas fueron Θ : 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Las líneas verticales punteadas verdes, rosas y azules corresponden a las SP-SPRs dipolar (265 nm), cuadrupolar (211 nm) y octopolar (195 nm), respectivamente.

p, gráfica i), como *s*, gráfica ii). Las SP-SPRs para ambos materiales corresponden a las líneas punteadas verdes, para el dipolo, y las rosas para el cuadrupolo. Asimismo, todos los mínimos de R corresponden a los puntos amarillos.

Para el caso del oro, Fig. 2.11a), a ambas polarizaciones son apreciables excitaciones en $\theta_i > \theta_c \approx 41^\circ$ y λ menores a la longitud de onda de la SP-SPR cuadrupolar, así como una

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

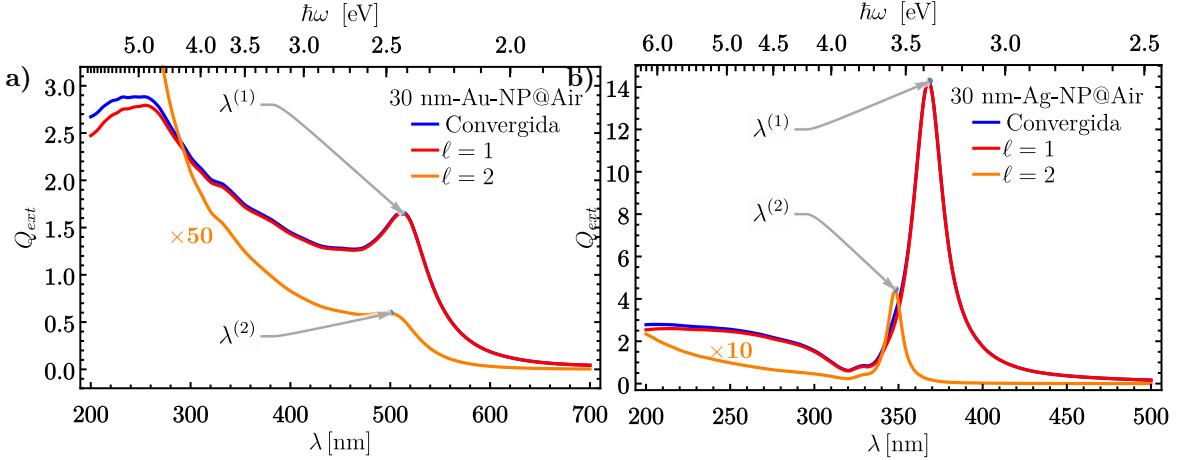


Fig. 2.10: Eficiencia de extinción Q_{ext} de una NP individual de **a)** oro y de **b)** plata de radio $a = 30$ nm, inmersa en aire $n_m = 1$ como función de la longitud de onda λ (escala inferior), así como de la energía $\hbar\omega$ (escala superior) del haz incidente. En azul se muestra el resultado de Q_{ext} sumando seis contribuciones multipolares (convergida), en rojo se muestra la contribución del modo dipolar ($\ell = 1$) y en naranja la del modo cuadrupolar ($\ell = 2$) con un aumento de $\times 50$ para el oro y $\times 10$ para la plata. La longitud de onda de la SP-SPR dipolar $\lambda^{(1)}$ es 513 nm para el oro y 368 nm para la plata; la longitud de onda de la SP-SPR cuadrupolar $\lambda^{(2)}$ es 501 nm para el oro y 348 nm para la plata.

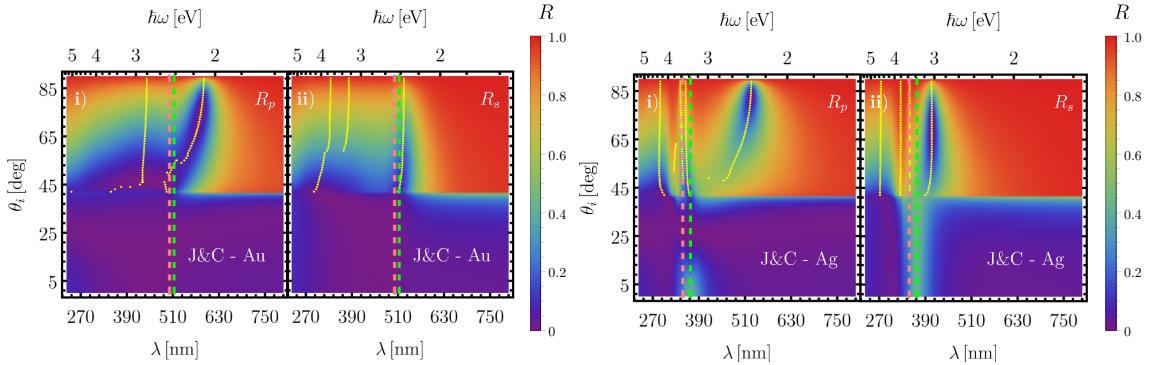


Fig. 2.11: Gráficas de reflectancia de una monocapa en configuración ATR ($\Theta = 0.3$) como función del ángulo de incidencia θ_i y de la longitud de onda λ para NPs de **a)** Au y **b)** Ag, calculados con los datos experimentales del índice de refracción tomados de [13]. Los mínimos en la reflectancia se señalan mediante los puntos amarillos.

excitación a longitudes de onda mayores a la SP-SPR dipolar (510 nm). Para ambas polarizaciones, la excitación a las longitudes de onda mayores que la SP-SPR dipolar se comporta como el presunto modo colectivo que se analizó para una monocapa de NPs con una función dieléctrica tipo Drude, es decir, la excitación en $\lambda > 510$ nm coincide con la SP-SPR dipolar en $\theta \approx \theta_c$ y se corre al rojo conforme aumenta el ángulo de incidencia, y la separación entre el valor de la SP-SPR dipolar y la excitación en $\lambda > 510$ nm es mayor para polarización p , gráfica **i**), que para polarización s , gráfica **ii**). Por lo anterior, la presunta respuesta colectiva es apreciable para una monocapa de NPs de oro y se traslapea con la SP-SPR dipolar.

Los resultados de la reflectancia para la monocapa de NPs de plata en la Fig. 2.11b) presentan, a ambas polarizaciones, una excitación en $\theta_i > \theta_c \approx 41^\circ$ y $\lambda \approx 270$ así como una excitación en la longitud de onda $\lambda \approx 328$ nm y otra que coincide con la SP-SPR cuadrupolar en $\lambda \approx 348$ nm. La respuesta EM de la monocapa presenta una excitación en la longitud de onda cercana a la de la SP-SPR dipolar para polarización p , gráfica **i**), mientras que en polarización s ,

gráfica **ii**) no hay una excitación cercana a la longitut de onda de la SP-SPR dipolar. Sin embargo, al igual que para la monocapa de NPs de oro, a longitudes de onda mayores a la SP-SPR dipolar, se observa una excitación que se corre al rojo conforme aumenta el ángulo de incidencia, así como también aumenta la separación entre ésta y la SP-SPR dipolar para los resultados en polarización *p*, gráfica **i**), que en polarización *s*, gráfica **ii**). Es decir, el presunto modo colectivo es apreciable también para una monocapa de NPs de plata.

Al analizar la respuesta óptica de una monocapa con NPs modeladas mediante funciones dieléctricas tipo Drude y funciones dieléctricas experimentales, se concluye que el supuesto modo colectivo también es apreciable para modelos de NPs realistas. La excitación del supuesto modo colectivo se observa a energías menores a la excitación dipolar para una partícula individual y se corre al rojo conforme aumenta la fracción de cubierta o el radio de las NPs, es decir, conforme la cantidad de electrones libres presentes en la monocapa crece. Este modo colectivo puede sintonizarse según sean los parámetro empleados para la monocapa, radio de las NPs y fracción de cubierta, además de que puede distinguirse de la SP-SPR dipolar, a pesar del traslape observado entre ellas, dado que la extinción de luz a las longitudes de onda del presunto modo colectivo es mayor que para la SP-SPR dipolar y dado que se corre al rojo conforme la cantidad de electrones libres en la monocapa aumenta.

Para futuros cálculos en la caracterización del supuesto modo colectivo, se buscará la combinación de radios de las NPs y de fracción de cubierta en donde la extinción de luz sea máxima, así como el ancho de banda sea mínimo, para poder emplear el modo colectivo en el biosensado, al igual que la PSLR reportada en [7] y [8]. Por tal motivo, se implementará la corrección por tamaño en la función dieléctrica ya que el camino libre medio de los electrones (a 273 K) es menor a 50 nm. Asimismo, dado que la PSLR es un modo guiado, se corroborará si el supuesto modo colectivo también es un modo guiado mediante el cálculo de la transmitancia empleando el formalismo del CSM.

Bibliografía

- [1] D. R. Boverhof, C. M. Bramante, J. H. Butala, S. F. Clancy, M. Lafranconi, J. West y S. C. Gordon. Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 73(1):137-150, 2015 (véanse páginas [1](#), [27](#)).
- [2] J. Zhao, A. O. Pinchuk, J. M. McMahon, S. Li, L. K. Ausman, A. L. Atkinson y G. C. Schatz. Methods for describing the electromagnetic properties of silver and gold nanoparticles. *Accounts of chemical research*, 41(12):1710-1720, 2008 (véase página [1](#)).
- [3] L. Novotny y B. Hecht. *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2006 (véanse páginas [2](#), [4](#), [27](#), [28](#), [37](#), [39](#)).
- [4] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed y M. A. El-Sayed. Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. *Accounts of chemical research*, 41(12):1578-1586, 2008 (véanse páginas [2](#), [39](#)).
- [5] M. I. Stockman. Nanoplasmonics: the physics behind the applications. *Phys. Today*, 64(2):39-44, 2011 (véanse páginas [2](#), [32](#), [39](#)).
- [6] S. A. Maier. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2007 (véanse páginas [2](#), [32](#), [33](#)).
- [7] A. V. Kabashin, P. Evans, S. Pastkovsky, W. Hendren, G. A. Wurtz, R. Atkinson, R. Pollard, V. A. Podolskiy y A. V. Zayats. Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing. *Nature materials*, 8(11):867-871, 2009 (véanse páginas [2-4](#), [36](#), [49](#), [58](#), [61](#)).
- [8] A. Danilov, G. Tselikov, F. Wu, V. G. Kravets, I. Ozerov, F. Bedu, A. N. Grigorenko y A. V. Kabashin. Ultra-narrow surface lattice resonances in plasmonic metamaterial arrays for bio-sensing applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 104:102-112, 2018 (véanse páginas [2-4](#), [49](#), [53](#), [56](#), [58](#), [61](#)).
- [9] R. Atkinson, W. R. Hendren, G. A. Wurtz, W. Dickson, A. V. Zayats, P. Evans y R. J. Pollard. Anisotropic optical properties of arrays of gold nanorods embedded in alumina. *Physical Review B*, 73(23):235402, 2006 (véase página [2](#)).
- [10] A. Sihvola. *Electromagnetic mixing formulas and applications*, número 47. Iet, 1999 (véase página [2](#)).
- [11] A. Reyes-Coronada, G. Morales-Luna, O. Vázquez-Estrada, A. García-Valenzuela y R. G. Barrera. Analytical modeling of optical reflectivity of random plasmonic nano-monolayers. *Optics Express*, 9594:6697-6706, 2018. ISSN: 10944087. DOI: [10.1364/OE.26.012660](https://doi.org/10.1364/OE.26.012660) (véanse páginas [4](#), [39](#), [42](#), [43](#)).
- [12] C. F. Bohren y D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 1998 (véanse páginas [4](#), [15-18](#), [23-25](#), [37](#), [38](#)).

BIBLIOGRAFÍA

- [13] P. B. Johnson y R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical review B*, 6(12):4370, 1972 (véanse páginas [4](#), [27](#), [29-31](#), [58](#), [60](#)).
- [14] D. J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Pearson, 2013 (véanse páginas [7-9](#), [12](#)).
- [15] E. Hecht. *Optics*. Addison Wesley, 4th ed. Edición, 1998 (véanse páginas [8](#), [9](#), [12](#), [36](#), [48](#)).
- [16] J. D. Jackson. *Classical electrodynamics*. John Wiley & Sons, 3rd ed. Edición, 1999 (véanse páginas [8](#), [17](#)).
- [17] A. Kwan, J. Dudley y E. Lantz. Who really discovered snell's law? *Physics World*, 15(4):64, 2002 (véase página [10](#)).
- [18] H. Ibach y H. Lüth. *Solid-state physics: an introduction to principles of material science*. Springer, 2003 (véase página [14](#)).
- [19] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377-445, 1908. ISSN: 15213889. DOI: [10.1002/andp.19083300302](https://doi.org/10.1002/andp.19083300302) (véanse páginas [15](#), [25](#), [27](#)).
- [20] H. Horvath. Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(11):787-799, 2009. ISSN: 00224073. DOI: [10.1016/j.jqsrt.2009.02.022](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.02.022) (véanse páginas [15](#), [27](#)).
- [21] L. Tsang, J. A. Kong y K.-H. Ding. *Scattering of electromagnetic waves: theories and applications*. John Wiley & Sons, 2000 (véanse páginas [16](#), [39](#)).
- [22] H. J. Arfken George Brown y Weber. *Mathematical methods for physicists*. Harcourt Academic Press, 2001 (véanse páginas [20](#), [23](#), [25](#)).
- [23] U. Kreibig y M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, 1995 (véanse páginas [25](#), [27-29](#), [38](#)).
- [24] R. Gross y A. Marx. *Festkörperphysik*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2014 (véanse páginas [27](#), [28](#)).
- [25] C. Noguez. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles : The Influence of Shape and Physical. *J. Phys. Chem*, 100(111):3806-3819, 2007 (véanse páginas [27](#), [29](#)).
- [26] A Trügler. *Optical properties of metallic nanoparticles*. Tesis doctoral, Ph. D. thesis, Karl-Franzens-Universität Granz, Graz, Alemania, 2011 (véanse páginas [28](#), [35](#), [36](#)).
- [27] L. J. Mendoza Herrera, D. M. Arboleda, D. C. Schinca y L. B. Sccaffardi. Determination of plasma frequency, damping constant, and size distribution from the complex dielectric function of noble metal nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 116(23), 2014. ISSN: 10897550. DOI: [10.1063/1.4904349](https://doi.org/10.1063/1.4904349) (véase página [29](#)).
- [28] N. Ashcroft y N. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976 (véase página [29](#)).
- [29] V. B. Svetovoy, P. J. Van Zwol, G. Palasantzas y J. T. M. De Hosson. Optical properties of gold films and the Casimir force. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(3):1-12, 2008. ISSN: 10980121. DOI: [10.1103/PhysRevB.77.035439](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.035439) (véase página [29](#)).
- [30] C. A. Maciel Escudero. *Linear momentum transfer from swift electrons to small metallic nanoparticles: dipole approximation*. Tesis de maestría, Ms. C. thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México, oct. de 2017 (véase página [37](#)).
- [31] J Aizpurua. *Coupling of electrons and electromagnetic surface modes in scanning transmission electron microscopy*. Tesis doctoral, Ph. D. thesis, Universidad de País Vasco, País Vasco, España, 1998 (véase página [38](#)).

- [32] M. C. Peña-Gomar, F. Castillo, A. García-Valenzuela, R. G. Barrera y E. Pérez. Coherent optical reflectance from a monolayer of large particles adsorbed on a glass surface. *Applied optics*, 45:626-632, 2006. ISSN: 0003-6935. DOI: [10.1364/AO.45.000626](https://doi.org/10.1364/AO.45.000626) (véase página 39).
- [33] R. G. Barrera y A. García-Valenzuela. Coherent reflectance in a system of random mie scatterers and its relation to the effective-medium approach. *JOSA A*, 20(2):296-311, 2003 (véanse páginas 40, 43).
- [34] A. García-Valenzuela, E. Gutiérrez-Reyes y R. G. Barrera. Multiple-scattering model for the coherent reflection and transmission of light from a disordered monolayer of particles. *JOSA A*, 29(6):1161-1179, 2012 (véanse páginas 40, 41, 48).
- [35] E. Gutiérrez-Reyes, A. García-Valenzuela y R. G. Barrera. Overview of an effective-medium approach to the reflection and refraction of light at a turbid colloidal half-space. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 249(6):1140-1147, 2012. ISSN: 03701972. DOI: [10.1002/pssb.201100735](https://doi.org/10.1002/pssb.201100735). URL: www.pss-b.com (véanse páginas 40, 42).

Índice alfabético

- Ángulo
crítico, véase Incidencia interna, 12
de Brewster, 11
- Índice de refracción, véase también Función dieléctrica, 8
- Armónicos esféricos vectoriales
 \mathbf{M} y \mathbf{N} , 21
 $\mathbf{M}^{(1)}$ y $\mathbf{N}^{(1)}$, 22
 $\mathbf{M}^{(3)}$ y $\mathbf{N}^{(3)}$, 23
expansión de una onda plana en la base de los, 23
función generadora
solución azimutal de la, 19
solución general, 21
solución polar de la, 20
solución radial de la, 20
función generadora de los, 18
relaciones de ortogonalidad de los, 21
- Armónicos vectoriales, 18
función generadora de los, 18
- Bessel
ecuación esférica de, 20
funciones de Ricatti-Bessel, 25
funciones esféricas de, 20
relaciones de recurrencia de las, 21
- Brewster
ángulo de, 11
- Drude-Sommerfeld
modelo de, 27, 28
constante fenomenológica de
amortiguamiento de bulto γ_∞ , 28
constante fenomenológica para
esferas (γ_a), 29
- ecuación de movimiento, 27
frecuencia de plasma ω_p , 28
- Ecuación
asociada de Legendre, 20
de Helmholtz, 8, 17
de movimiento de un electrón libre,
véase también Drude-Sommerfeld, 27
de onda, 8
esférica de Bessel, 20
- Electrón
libre, 27
masa eféctica del, 28
- Electromagnéticos
campos
condiciones a la frontera de los, 9
condiciones ala frontera de una esfera
de los, 23, 24
diadica de campo lejano, 16
lejano, 16, 25
- Esparcimiento
de luz, véase Mie
de Mie, matriz de, 26
matriz de, 17
- Fermi
velocidad de, 28, 29
- Fourier
transformada de, 8
- Fresnel
amplitud, coeficientes de (r, t) , 10
 p , 11
 s , 11
ecuaciones de, 10

ÍNDICE ALFABÉTICO

- Reflectancia (R), 13
Transmitancia (T), 13
Función dieléctrica, 8, 27
 Absorción, 14
 interbanda, 27
 intrabanda, 27
 para partículas esféricas, corrección por tamaño de la, 29
 tipo Drude, 28
- Hankel, véase Bessel
 funciones de Riccati-Bessel, 25
 funciones esféricas de, 20
 límite asintótico, 23
 límite asintótico de las, 25
- Incidencia
 externa, 11
 interna, 11
- Legendre
 ecuación asociada de, 20
 funciones asociadas de, 20
 funciones π_ℓ y τ_ℓ , 23
 funciones π_ℓ y τ_ℓ , ortogonalidad, 24
 relaciones de ortogonalidad de las, 20
 relaciones de recurrencia de las, 24
 polinomios de, 20
- Ley
 de la reflexión, 10
 de Snell, 10
- Maxwell
 ecuaciones de, 7
 solución de ondas planas a las, 8
 transformada de Fourier de las, 17
- Mie
 coeficientes de, 25
 expansión multipolar, 25
 matriz de esparcimiento de, 26
 solución de, 15, 27
 campos electromagnéticos dentro de una partícula esférica, 23, 25
- campos electromagnéticos esparcidos por una partícula esférica, 23, 25
- Onda
 esférica, 23
 evanescente, 29
 plana, 8
 en la base cartesiana canónica, 8
 en la base de los armónicos esféricos vectoriales, 23
 en la base esférica canónica, 22
- Ortogonalidad
 armónicos esféricos vectoriales, relaciones de, 21
 funciones π_ℓ y τ_ℓ , relaciones de, 24
 funciones asociadas de Legrende, relaciones de, 20
 seno y coseno, relaciones de, 20
- Plano
 de esparcimiento, 16
 de incidencia, 10
- Polarización
 de una onda plana, 10
 respecto al plano de esparcimiento, 16
 paralela (\parallel), 16
 perpendicular (\perp), 16
 respecto al plano de incidencia
 paralela (p), 10
 perpendicular (s), 10
- Poynting
 vector de, 9
 promedio temporal del, 12
- Reflexión total
 atenuada, 49
 interna, 12
- Relación de dispersión, 8
 de una onda plana, 8
- Riccati-Bessel
 funciones de, 25
 límite asintótico de las, 25